

55  
М 982

науки  
о земле

Фундаментальные  
труды  
зарубежных  
ученых  
по геологии,  
геофизике  
и геохимии

Р. Мюллер  
С. Саксена

# ХИМИЧЕСКАЯ ПЕТРОЛОГИЯ



Издательство  
«Мир»



Robert F. Mueller  
Surendra K. Saxena

**CHEMICAL  
PETROLOGY**

with applications to  
The Terrestrial Planets  
and Meteorites

Springer-Verlag  
New York — Heidelberg —  
Berlin 1977

науки  
о земле

55  
11982

Фундаментальные  
труды  
зарубежных  
ученых  
по геологии,  
геофизике  
и геохимии

Р. Мюллер  
С. Саксена

**ХИМИЧЕСКАЯ  
ПЕТРОЛОГИЯ**

5411/11/11

Издательство  
«Мир»  
Москва 1980

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

Под редакцией  
д-ра геол.-мин. наук А. А. Маракушева

В книге известных американских ученых Р. Мюллера и С. Саксены рассмотрены основные проблемы петрологии магматических и метаморфических пород Земли, планет Солнечной системы и метеоритов на основе предпосылки об общности процессов минералообразования, обусловленной универсальностью законов химической термодинамики. При изложении использован принцип минеральных фаций, т. е. соответствия минерального состава пород их химическому составу при данных термодинамических параметрах. Рассмотрены вопросы геологического размещения и морфологии магматических тел.

Книга представляет большой интерес для широкого круга геологов, петрологов, геохимиков и геофизиков, а также может быть использована как учебное пособие студентами и аспирантами геологических вузов.

*Редакция литературы по геологии*

## Предисловие

Химическая петрология — это главным образом физическая химия пород и связанных с ними флюидов, хотя она многое заимствует и из других наук, например минералогии. С точки зрения фундаментальных наук она основана в первую очередь на химической термодинамике и кинетике. В углубленных исследованиях различных земных образований она связана постепенными переходами с седиментологией, геохимией и геофизикой, а для внеземных объектов — с космохимией. Это одна из важнейших отраслей планетологии и метеоритики.

Единство термодинамического и кинетического подходов к природным процессам в их разнообразных проявлениях подчеркивается в данной книге многочисленными примерами, которые подобраны таким образом, чтобы осветить различные стороны предмета. Так, авторы довольно детально рассмотрели такие проблемы, как происхождение основных расслоенных комплексов, известково-щелочных батолитов, хондритовых метеоритов и взаимодействие поверхности планеты Венера с ее атмосферой, потому что эти важные вопросы особенно хорошо иллюстрируют химико-петрологический подход. Значительное внимание было также уделено вулканическим процессам. Нами была предпринята попытка скоррелировать и обобщить огромное количество данных экспериментальных, теоретических и полевых исследований, особенно в разделе, посвященном метаморфизму. Мы не стремились, однако, к исчерпывающему обзору всех известных типов пород или месторождений и не ревизовали все разнообразные взгляды по спорным вопросам происхождения некоторых пород. Напротив, мы решили подчеркнуть те интерпретации, которые, как мы полагаем, наиболее непосредственным образом вытекают из фактов. Мы надеемся, что для читателей, несогласных с нашими интерпретациями, остается достаточно объективной фундаментальной информации, чтобы они могли сделать свои собственные выводы.

Особое внимание мы уделили термодинамическим свойствам твердых растворов и попытались показать, как они связаны с такими факторами, как температура, давление, гравитационный потенциал, состав сопутствующих флюидов и скорости реакции и диффузии, поскольку мы уверены в важности этих аспектов. Мы постарались также подчеркнуть значение процесса окисления-восстановления, интерес к которому в последнее время так сильно возрос. Особенно интригующим предметом является взаимодействие между кислородом, водородом и водой, растворенными в магматических расплавах, и их силикатными компонентами и влияние этого взаимодействия на образование известково-щелочной серии.

Химическая петрология предоставляет обширный арсенал средств для апробации новых концепций и идей, таких, как недавно предложенные модели глобальной тектоники, а также сравнительной планетологии. Идеи о глобальном распределении и движении пород и магм нуждаются в испыта-

1904020000

М 0805—397

041(01)—80

подп. изд. 1980

© 1977 by Springer-Verlag New York, Inc. All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980.





нии их на термодинамическую и кинетическую совместимость. Аналогичные критерии применяются для интерпретации и сравнения резко различных свойств поверхности и атмосфер планет Меркурий, Венера, Земля и Марс. Действительно, мы представляем доказательства, что это разнообразие характеристик планет земной группы непосредственно связано с различной степенью проявления кинетических ограничений на тенденцию установления термодинамического равновесия.

За последние годы химическая петрология достигла грандиозных успехов, особенно в области экспериментальных исследований эффектов окисления и гидратации в системах, по сложности приближающихся к природным породам и магмам. Значительный прогресс достигнут также в экспериментальных и теоретических исследованиях свойств твердых и жидких растворов. Мы надеемся, что данная книга отражает эти достижения. Хотя в области приложения химической кинетики к петрологии и проведено несколько значительных исследований, все же экспериментальных работ в этом направлении пока мало. Поэтому, чтобы придать данному вопросу должный вес, мы были вынуждены привлечь большее количество теоретических разработок, чем в случае минеральных равновесий.

Появление этой книги стало возможно благодаря труду большой группы талантливых исследователей, выполнивших полевые, лабораторные и теоретические работы, на которые мы ссылаемся. Мы надеемся, что представили здесь результаты этих работ точно и беспристрастно. Многие из работ, которые легли в основу этой книги, были выполнены в период пребывания одного из авторов (Р. Мюллера) в Калифорнийском и Чикагском университетах, а другого (С. Саксена) — в Университете Упсалы и в Годдардском центре космических полетов. Мы хотим выразить благодарность этим организациям за поддержку. Особенно мы обязаны проф. Р. Крецу за критический разбор рукописи и множество полезных советов. Мы также признательны д-ру Е. Дж. Олсену и проф. С. Бхаттачарджи за просмотр части рукописи и проф. П. Дж. Уилли за помощь при опубликовании этой книги. При подготовке рукописи неоценимой была квалифицированная техническая помощь Моны Саксены.

*Р. Мюллер*  
*С. Саксена*

Январь 1977 г.

## 1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В основе энергетического подхода к минеральным системам лежат законы термодинамики. Эти законы представляют собой широкие обобщения, которые применимы ко всем формам материи, и в принципе не существуют систем, слишком сложных для их приложения, если имеются необходимые данные. Однако во многих вопросах химии минералов, имеющей дело со сложными фазами, термодинамические уравнения нельзя использовать непосредственно для получения количественных данных. Причина состоит в том, что они представляют собой соотношения в неявной форме, тогда как нам требуются уравнения состояния фаз, из которых можно получить явные функции, связывающие состав с такими интенсивными переменными, как температура и давление. Уравнения состояния могут быть выведены либо из эмпирических данных, либо из теоретических моделей, основанных обычно на статистической механике. Таким образом, мы будем иметь дело с выведенными коэффициентами активности, которые дают меру отклонения фазы от простейшей модели, каковой является идеальный раствор.

Эти два аспекта энергетики также отражены в уравнениях современной кинетической теории. Здесь важную роль играют термодинамические свойства веществ в активированном состоянии; однако в этом случае для модели более наглядна квантовомеханическая основа. К сожалению, теория скоростей процессов в случае минеральных систем имеет пока лишь ограниченное количественное приложение.

В дальнейшем изложении принимается, что читатель знаком с основными определениями, выводами термодинамических потенциалов и имеет некоторое представление о теории скоростей процессов. Поэтому мы сразу перейдем к обсуждению наиболее полезных соотношений.

### Общие соотношения

Здесь для справок приводятся следующие общие соотношения и определения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S, \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V, \quad (1.2)$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_{P,n} = -\frac{H}{T^2}, \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n} = C_P, \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = \alpha, \quad (1.5)$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} = \kappa. \quad (1.6)$$

В этих соотношениях используются следующие параметры:  $G$  — свободная энергия Гиббса,  $H$  — энтальпия,  $S$  — энтропия,  $T$  — абсолютная температура,  $P$  — давление,  $V$  — объем,  $C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении,  $\alpha$  — коэффициент термического расширения,  $\kappa$  — коэффициент сжимаемости. Индекс  $n$  означает постоянство состава.

Для одного моля любой фазы переменного состава справедливо отношение Гиббса — Дюгема

$$\bar{S} dT - \bar{V} dP + \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad (1.7)$$

где  $\bar{S}$  и  $\bar{V}$  — молярные энтропия и объем соответственно,  $X_i$  — молярная доля компонента  $i$ , а  $\mu_i$  — его химический потенциал. При постоянных давлении и температуре имеем

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0. \quad (1.8)$$

**Уравнения состояния и химический потенциал чистых газов, жидкостей и твердых тел<sup>1</sup>**

**Общие соотношения.** Химический потенциал  $\mu$  любой чистой фазы можно выразить через молярную энтальпию  $\bar{H}(T, P)$  и энтропию  $\bar{S}(T, P)$ :

$$\mu(T, P) = \bar{H}(T, P) - T\bar{S}(T, P). \quad (1.9)$$

В этом выражении буквы с чертой сверху обозначают величины, относящиеся к одному молю чистой фазы, а выражение  $(T, P)$  означает, что величины являются функциями температуры и давления. В последующих разделах черта сверху как символ молярной принадлежности не употребляется. Из общего соотношения

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.10)$$

интегрированием получаем

$$\bar{H}(T, P) = \bar{H}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T C_p(T, P^0) dT + \int_{P^0}^P [\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P] dP, \quad (1.11)$$

где верхний индекс 0 обозначает стандартные  $P$  и  $T$ .

Из соотношения  $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = C_p$  получаем  $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$ . Здесь молярный объем  $\bar{V}$  — функция температуры<sup>2</sup>.

Подобным же образом молярная энтропия может быть представлена как функция  $T$  и  $P$ . Используя соотношение

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T dP, \quad (1.12)$$

получаем

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T, P^0)}{T} dT - \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dP. \quad (1.13)$$

<sup>1</sup> Это направление развито в значительной степени благодаря работам Пригожина и Дефая [631].  
<sup>2</sup> Вывод этого уравнения читатель найдет в работе Пригожина и Дефая [631].

**Газы.** Приведенные выше выражения применим сначала к идеальному газу, уравнение состояния которого

$$PV = RT. \quad (1.14)$$

Если мы продифференцируем уравнение (1.14) и подставим результат в выражение (1.11), то увидим, что последний член его пропадает. Это согласуется с определением идеального газа как такого, у которого внутренняя энергия и энтальпия зависят от температуры. Если теперь подставить то же уравнение (1.14) в уравнение (1.13), то получим

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT + R \ln P^0 - R \ln P. \quad (1.15)$$

Если стандартное состояние газа выбрать при  $P^0 = 1$  атм, то член  $R \ln P^0$  превращается в нуль. Тогда подстановка уравнений (1.15) и (1.11) в уравнение (1.9) дает

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P, \quad (1.16)$$

которое представляет собой химический потенциал идеального газа относительно химического потенциала  $\mu(T)$  в стандартном состоянии при 1 атм.

Выражение (1.16) не имеет общего приложения; однако если  $P$  рассматривать как *летучесть*, то это соотношение становится справедливым и для реального газа. Давление неидеального газа связано с летучестью  $f$  через коэффициент летучести  $\gamma(T, P)$  следующим образом:

$$f = P\gamma. \quad (1.17)$$

Иногда неидеальные газы характеризуются с помощью фактора сжимаемости  $z = PV/RT$ . Чтобы применять его, воспользуемся уравнением (1.2) в виде

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V.$$

Интегрируя, получаем

$$\mu(T, P) = \mu(T) + \int_1^P V dP = \mu(T) + RT \int_1^P \left(\frac{z}{P}\right) dP.$$

Таким образом, мы получили эквивалент уравнения (1.16) для неидеального газа:

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P + RT \int_1^P \left(\frac{z-1}{P}\right)_T dP. \quad (1.18)$$

Сравнение с уравнением (1.17) показывает, что последний член в уравнении (1.18) эквивалентен  $RT \ln \gamma$ .

**Конденсированные фазы.** Выше мы дали определения коэффициентам термического расширения и сжимаемости. Если для какого-либо вещества известна зависимость этих величин от  $T$  и  $P$ , уравнение состояния этого вещества определено. В случае идеального газа  $\alpha$  и  $\kappa$  имеют очень простую форму, но для твердых и жидких тел эти функции обычно слишком сложны, чтобы их можно было точно рассчитать. Однако для некоторых интервалов давления и температуры и некоторых веществ  $\alpha$  и  $\kappa$  могут считаться независимыми от  $T$  и  $P$ . Если принять  $\kappa$  независимым от  $T$ , то уравнение (1.6) интегрируется в

$$V(T, P) = V(T, P^0) \exp[-\kappa(P - P^0)] \simeq V(T, P^0) [1 - \kappa(P - P^0)]. \quad (1.19)$$

В той области, где величина  $\alpha$  достигает существенных значений, разность  $P - P^0$  обычно очень велика, так что мы можем принять  $P^0 = 0$ . Если допустить, что  $\alpha$  не зависит от температуры и давления, и подставить уравнения (1.5) и (1.19) в уравнения (1.11) и (1.13), мы получим выражения для молярных энтальпии и энтропии конденсированной фазы:

$$\bar{H}(T, P) = \bar{H}(T^0, 0) + \int_{T^0}^T C_P(T, 0) dT + P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}\alpha P\right) \quad (1.20)$$

и

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, 0) + \int_{T^0}^T \frac{C_P(T, 0)}{T} dT + \alpha P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}\alpha P\right). \quad (1.21)$$

Соответствующее выражение для химического потенциала чистой конденсированной фазы тогда принимает вид

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}\alpha P\right). \quad (1.22)$$

Для большинства петрологических расчетов влияние сжимаемости и термического расширения настолько ничтожно по сравнению с гораздо более сильными зависимостями от температуры, давления и состава, что им можно пренебречь. В этом случае уравнение (1.22) принимает более простую форму:

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\bar{V}(T, 0). \quad (1.23)$$

#### Фазы переменного состава

**Активности и коэффициенты активности.** Общее выражение для химического потенциала компонента  $i$  в любой многокомпонентной фазе имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (1.24)$$

В этом выражении  $\mu_i^0$  представляет собой ту же величину, что была получена в уравнениях (1.22) и (1.23)<sup>1</sup>, и  $a_i$  — относительная активность. В значительной части книги большое внимание будет уделено соотношениям  $a_i$  с температурой, давлением и валовым составом данной фазы.

В неявной форме это соотношение можно выразить как

$$a_i = f(T, P, c_j \dots), \quad (1.25)$$

где  $c_j$  относится к концентрации различных компонентов. В случае когда стандартное состояние представлено чистым компонентом  $i$ , уравнение (1.25) принимает форму

$$a_i = X_i \gamma_i, \quad (1.26)$$

где  $X_i$  — мольная доля компонента  $i$  в растворе. Величина  $\gamma_i$  представляет собой коэффициент активности компонента  $i$  и в общем также является функцией  $T$ ,  $P$  и валового состава фазы.

При анализе минеральных ассоциаций в качестве стандартного состояния часто выбирают чистый конечный член данной серии твердых растворов. Так, для магнезиальной составляющей оливина за стандартное состояние принимают чистый форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ). Здесь, как и вообще для растворов, задача состоит в том, чтобы выразить коэффициент активности в явной форме. Вид, который принимают эти выражения, зависит от нашей информации в области статистической механики растворов. Фундаментальное значение в этой проблеме приобретает определение статистической единицы. В случае

<sup>1</sup> Верхний индекс 0 использован здесь для обозначения чистого компонента.

простых атомных или молекулярных растворов, где энергии взаимодействия не очень сильно зависят от состава, вопрос относительно прост. То же можно сказать и о многих силикатных твердых растворах, в которых явно происходит смешение близких ионов. Так, рентгенометрические данные убеждают нас в том, что  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  смешиваются с образованием промежуточных членов оливиновой серии. Если такое смешение происходит по вполне случайному закону и если неодинаковые частицы взаимодействуют между собой в такой же степени, как и одинаковые, уравнение (1.26) принимает форму

$$a_i = X_i, \quad (1.27)$$

что и является определением идеального, или совершенного, раствора.

При решении вопросов петрологии, связанных с изучением сложных силикатных расплавов, часто требуется знание активностей компонентов этих расплавов. В таких случаях проблема значительно усложняется, поскольку статистическая механика таких систем изучена очень слабо. Здесь мы обычно не можем уверенно определить статистические единицы, хотя было показано, что такие расплавы частично состоят из заряженных ионов или комплексов [779]. Единственным выходом будет использование макроскопических переменных, таких, как валовая концентрация переменных компонентов расплава, взятых независимо. Такой подход дает нам возможность вывести соответствующие макроскопические коэффициенты активности, хотя нам не известны микроскопические характеристики, такие, как число частиц каждого данного комплекса и т. д. Мы еще вернемся к этому интересному вопросу при детальном обсуждении силикатных расплавов.

Простейшее выражение в явной форме для  $\gamma_i$  в уравнении (1.26) выводится из модели регулярного раствора, предложенной Гилдебрандом [348]<sup>1</sup>. Для случая бинарных растворов эта модель позволяет вывести особенно простое выражение. Так, для компонентов 1 и 2 имеем

$$a_1 = X_1 \exp\left(\frac{W}{RT} X_2^2\right), \quad (1.28)$$

$$a_2 = X_2 \exp\left(\frac{W}{RT} X_1^2\right). \quad (1.29)$$

Согласно строгому определению, для регулярных растворов  $W$  является константой, независимой от  $T$  и  $P$ . Тогда величины  $WX_1^2$  и  $WX_2^2$  представляют собой парциальные мольные теплоты смешения. Однако иногда статус  $W$  неизвестен — такая ситуация возникает при изучении природных минеральных ассоциаций. Если такие системы образовались при существенно изотермических и изобарических условиях в достаточно широком диапазоне составов, мы можем записать

$$a_1 = X_1 \exp(\alpha X_2^2), \quad (1.30)$$

$$a_2 = X_2 \exp(\alpha X_1^2), \quad (1.31)$$

где  $\alpha$  — неизвестная функция  $T$  и  $P$ , но не зависящая от состава.

Для тройных растворов также существуют регулярные модели [631], и в некоторых случаях они оказываются полезными для интерпретации минеральных твердых растворов [548, 698].

Регулярный раствор является простейшей моделью, демонстрирующей несколько интересных свойств природных систем. Наиболее важное из них — явление несмесимости, или распада. Несмесимость проявляется в случае, когда остывающий раствор становится нестабильным и распадается на два раствора различного состава. Это происходит, когда коэффициенты активно-

<sup>1</sup> Подробное изложение статистико-механических основ этой модели читатель найдет в работе Герни [304].

сти значительно превышают единицу. Для регулярного раствора критическая точка определяется условием  $W/RT = 2$ . Полезно рассмотреть значение молярной свободной энергии Гиббса регулярного раствора, которое можно вывести из уравнений (1.24), (1.28) и (1.29):

$$\bar{G} = X_1 \mu_1^0 + (1 - X_1) \mu_2^0 + [X_1 RT \ln X_1 + (1 - X_1) RT \ln (1 - X_1)] + - WX_1(1 - X_1). \quad (1.32)$$

Выражение, заключенное в квадратные скобки, представляет собой свободную энергию смешения; оно всегда отрицательное. Последний член может быть положительным или отрицательным в зависимости от знака величины  $W$ . Этот член также относится к избыточной свободной энергии. Диаграмма зависимости  $\bar{G}$  от  $X_1$  для различных значений  $T$  полезна для иллюстрации различных точек, характеризующих стабильность раствора. Этот вопрос детально излагается в работе Саксены [698].

Константу  $W$  иногда называют энергией обмена. Регулярный раствор, описываемый одной энергетической константой  $W$ , называют симметричным неидеальным раствором. Для таких бинарных растворов оба ската сольвуса симметричны по отношению к среднему составу. Многие твердые растворы, однако, несимметричны, и для выражения их избыточной свободной энергии требуются две константы, что описано Томпсоном [769]:

$$G^E = [W_{G1}(1 - X_1) + W_{G2}X_1] X_1(1 - X_1). \quad (1.33)$$

Здесь  $W_{G1}$  и  $W_{G2}$  — энергетические параметры, обычно называемые константами Маргулеса. Оба этих параметра не зависят от состава, но могут изменяться как функции  $P$  и  $T$ .

Другой тип раствора, имеющий особенно большое значение для петрогенетических исследований, — водный электролит. Стандартные состояния и модели растворов для этих систем существенно отличаются от тех, которые рассматривались выше. Поскольку обсуждение выбора состояний и моделей заняло бы слишком много места, читатель отсылается к соответствующей химической литературе<sup>1</sup>. Тем не менее в дальнейшем изложении по мере необходимости мы будем ссылаться на выбор состояния и соответствующую размерность.

Концепция растворов электролитов имеет особенно важное значение для исследования низкотемпературных водных минеральных систем и оказывает большое влияние на проблемы химического выветривания, химической седиментации, ионообменных процессов в глинистых минералах и диагенеза осадков.

Активность растворенного электролита определяется как произведение активностей его ионов во всех концентрациях. Так, для NaCl имеем

$$a_{\text{NaCl}}^s = a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}}. \quad (1.34)$$

Сходным образом для BaCl<sub>2</sub>

$$a_{\text{BaCl}_2}^s = a_{\text{Ba}} a_{\text{Cl}}^2. \quad (1.35)$$

В этих выражениях верхний индекс обозначает раствор.

При изучении растворов электролитов используется и другая величина, называемая средней активностью, которая для NaCl и BaCl<sub>2</sub> имеет следующую форму:

$$a_{\pm} = (a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}})^{1/2}, \quad a_{\pm} = (a_{\text{Ba}} a_{\text{Cl}}^2)^{1/3}. \quad (1.36)$$

Чтобы связать эти активности с концентрациями (выраженными здесь в моляльных количествах), также пользуются ионными коэффициентами

<sup>1</sup> Исчерпывающее и ясное изложение стандартных состояний можно найти у Клоца [410].

активности. Отсюда полное выражение для активности NaCl

$$a_{\text{NaCl}}^s = c_{\text{Na}} c_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Na}} \gamma_{\text{Cl}}. \quad (1.37)$$

Оно складывается из следующих элементов:

$$a_{\text{Na}} = c_{\text{Na}} \gamma_{\text{Na}} \quad \text{и} \quad a_{\text{Cl}} = c_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}. \quad (1.38)$$

Однако, поскольку ионные коэффициенты активности  $\gamma_{\text{Na}}$  и  $\gamma_{\text{Cl}}$  являются величинами, которые нельзя измерить, вводится средний коэффициент активности. Для NaCl это

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\text{Na}} \gamma_{\text{Cl}})^{1/2} \quad (1.39)$$

и для BaCl<sub>2</sub>

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\text{Ba}} \gamma_{\text{Cl}}^2)^{1/3}. \quad (1.40)$$

В общем, если электролит с формулой  $A_{\nu+} B_{\nu-}$  диссоциирует на  $\nu_+$  катионов и  $\nu_-$  анионов, мы имеем следующие выражения:

$$a_{\pm} = [(a_A)^{\nu+} (a_B)^{\nu-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} = [(c_A \gamma_A)^{\nu+} (c_B \gamma_B)^{\nu-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} = [c_A^{\nu+} c_B^{\nu-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} \gamma_{\pm}. \quad (1.41)$$

Интересна часть теории электролитов, рассматривающая мембраны Доннэна и осмотические равновесия. Эти равновесия имеют особенно большое значение в исследовании реакций глинистых минералов с водными растворами в геохимической обстановке выветривания, седиментации и диагенеза, или раннего метаморфизма. Общая теория была впервые предложена Доннэном и Гуггенхеймом [157], хотя этому предшествовал ряд работ Доннэна и других.

Теория Доннэна и Гуггенхейма, однако, исследует сжимаемости как константы. Следует рассмотреть равновесия как ионов, так и растворителя. Для нейтрального растворителя, который обозначим как  $u$ , уравниваем химические потенциалы по обе стороны мембраны:

$$\mu_u'(T, P, c) = \mu_u''(T, P, c). \quad (1.42)$$

Здесь одинарный и двойной штрихи в верхнем индексе обозначают две разные стороны мембраны. Рассмотрим только случай изотермических условий. Поскольку каждый химический потенциал выражается в форме уравнения (1.22), для осмотического давления получим

$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_u]} \ln \frac{c_u'' \gamma_u''}{c_u' \gamma_u'}, \quad (1.43)$$

где  $V_u = V_u^* \left[ 1 + \frac{1}{2} \kappa_u (P' + P'') \right]$ , а  $V_u^*$  — молярный объем при стандартных условиях.

Аналогичный вывод для электролита приводит к следующему выражению осмотического давления:

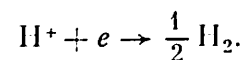
$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_s]} \ln \frac{(c_+^{\nu+} c_-^{\nu-} (\gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-}))}{(c_+^{\nu+} c_-^{\nu-} (\gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-})}, \quad (1.44)$$

где  $V_s = (\nu_+ V_+) + (\nu_- V_-)$ . Позднее мы вернемся к этому интересному вопросу.

**Электродные потенциалы**<sup>1</sup>. Часто удобно связывать ионную концентра-

<sup>1</sup> Подробное изложение этой темы читатель может найти в специальной литературе, например в работе Клоца [410].

цию с легко измеряемыми электродными потенциалами, такими, как окислительный потенциал и рН. Окислительные потенциалы относятся к полуреакциям элемента, которые сравниваются со стандартной полуреакцией элемента



Потенциал этой реакции считается равным нулю. Изменение стандартной свободной энергии в любой полуреакции элемента связано со стандартным потенциалом  $E^0$  соотношением

$$\Delta G^0 = \nu_e E^0 F, \quad (1.45)$$

где  $\nu_e$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея, равное 23,060 кал/V-г-экв.

### Реакции и уравнения равновесия

Одним из наиболее полезных понятий при исследовании сложных равновесий в химической петрологии является представление о реакции. Из каждой реакции выводится уравнение равновесия, которое налагает ограничения на переменные параметры системы. Очевидно, что чем большее число реакций может быть найдено в системе, тем она более определена. Так, одновременное решение всех уравнений равновесия ведет к сокращению числа переменных и выражению некоторых переменных через другие. В редких случаях инвариантности число уравнений становится равным числу переменных, и тогда система полностью определена.

В общей форме реакция может быть записана так:



В этом выражении  $R$  и  $P$  означают реагенты и продукты реакции, а  $\nu_R^a$  и  $\nu_P$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты. И реагенты, и продукты реакции могут быть заключены в одной фазе; в этом случае реакция является гомогенной. Но в общем случае некоторые компоненты будут растворяться в жидких или твердых сосуществующих фазах.

Иногда удобно записывать уравнение равновесия данной реакции в экспериментальной форме, т. е. в виде константы равновесия, которая зависит только от температуры и давления. Также удобно помечать константу равновесия внизу индексом реакции, чтобы ее всегда можно было отличить независимо от способа получения. Этой практике мы в основном и будем следовать. Запишем таким образом константу равновесия, соответствующую реакции (1.a):

$$K_a = \frac{\prod X_P^{\nu_P} \gamma_P^{\nu_P}}{\prod X_R^{\nu_R} \gamma_R^{\nu_R}}, \quad (1.46)$$

где  $K_a = \exp(-\Delta G_a^0/RT)$ <sup>1</sup>. Греческая буква  $\Pi$  обозначает здесь произведение всех мольных долей и коэффициентов активностей, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов. Такая форма записи уравнения равновесия удобна для изотермо-изобарных равновесий.

Если требуется выяснить зависимость изменения константы равновесия

<sup>1</sup> При ссылке на константу равновесия реакции из другой главы к нижнему индексу добавляется номер главы, например  $K_{(3.a)}$ .

от температуры и давления, из уравнений (1.2) и (1.3) можно вывести следующие общие соотношения:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.47)$$

и

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^0}{RT}. \quad (1.48)$$

Здесь интересно разобрать характерный пример — равновесие между Са-пироксеном, гематитом, кальцитом, кварцем и флюидной фазой. Эта минеральная ассоциация является обычной для многих контактово-метаморфических пород. Рассмотрим реакцию с геденбергитом, железистым компонентом Са-пироксена. Обычно количество этого компонента в Са-пироксене, ассоциирующем с гематитом, невелико, и мы можем установить, почему это так. Реакция имеет вид



Здесь под каждым компонентом подписана фаза, в которую он входит. При анализе таких реакций необходимо выделить термодинамически значимые компоненты, т. е. вещества, которые могут изменяться независимо, будь то химические элементы или соединения. Если рассматривать только реакцию (1.b), то число компонентов этой системы, очевидно, равно пяти. Однако если принять во внимание взаимную растворимость  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , последний должен быть взят в качестве компонента. Реальный выбор компонентов может быть различным, поскольку имеет значение только их число. Мы можем, например, в качестве компонентов выбрать элементы Са, Mg, Fe, Si, O и С или оксиды СаО, MgО, FeО,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Забегая вперед, приведем правило фаз, вывод которого будет дан позже:

$$\nu = (n + 2) - \phi. \quad (1.49)$$

Здесь  $\nu$  — вариантность, или число степеней свободы системы,  $n$  — число компонентов,  $\phi$  — число фаз. Цифра 2 обозначает переменные параметры — температуру и давление. Число фаз, участвующих в реакции (1.b), очевидно, равно пяти, поскольку  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , несомненно, смешиваются при геологических процессах в любой пропорции. Вариантность, следовательно, оказывается равной трем. Таким образом, при постоянных температуре и общем давлении любые изменения в количественном соотношении компонентов газовой фазы должны отражаться на составе Са-пироксена. Чтобы показать это подробно, запишем, что для сохранения равновесия общее изменение свободной энергии реакции должно быть равно нулю:

$$\Delta G_{(b)} = 0 = 2\mu_Q + \mu_{\text{Cal}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Hem}} - \mu_{\text{Hed}} - \mu_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}, \quad (1.50)$$

где Q — кварц, Cal — кальцит, Hem — гематит, Hed — геденбергит.

Если теперь уравнения типа (1.16) для газовых компонентов и типа (1.23), (1.24) и (1.26) для твердых компонентов подставить в выражение (1.50), то получим полезное соотношение

$$\Delta G_{(b)} = 0 = \Delta G_{(b)}^0 + P(2V_Q + V_{\text{Cal}} + \frac{1}{2} V_{\text{Hem}} - V_{\text{Hed}}) - RT(\ln P_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \ln P_{\text{O}_2}) - RT \ln X_{\text{Hed}}^{\text{Ca-Px}} \gamma_{\text{Hed}}^{\text{Ca-Px}}, \quad (1.51)$$

где

$$\Delta G_{(b)}^0 = 2\mu_Q^0 + \mu_{\text{Cal}}^0 + \frac{1}{2} \mu_{\text{Hem}}^0 - \mu_{\text{Hed}}^0 - \mu_{\text{CO}_2}^0 - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^0.$$



Величины  $P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$  могут считаться либо давлениями, либо летучестями, если не забывать, что давления относятся только к веществам, которые ведут себя как идеальные газы. На этой стадии, однако, мы не будем принимать во внимание этого усложнения.

Отметим, что второй член в правой части уравнения (1.51) включает мольные объемы твердых фаз, третий член отражает влияние газовых компонентов в виде парциального давления, а последний член принимает во внимание растворимость геденбергита в пироксеновом твердом растворе.

Уравнение равновесия может быть также выражено посредством константы равновесия:

$$K_{(b)}(T, P) = \frac{1}{X_{\text{Hed}}^{\text{Ca-Px}} P_{\text{CO}_2}^{1/2} \gamma_{\text{Hed}}^{\text{Ca-Px}}} \quad (1.52)$$

Эта форма записи наилучшим образом отражает функциональные связи при изменениях состава в условиях постоянства температуры и общего давления. Как будет показано позже, в этом случае коэффициент активности  $\gamma_{\text{Hed}}^{\text{Ca-Px}}$  равен единице, поскольку Ca-пироксен образует виртуально идеальный раствор магнезиального и железистого конечных членов. Следовательно, увеличение  $P_{\text{O}_2}$  или  $P_{\text{CO}_2}$  вызывает в этих условиях понижение железистости пироксена в соответствии с наблюдениями.

Поучительно вернуться теперь к общей форме уравнения равновесия, соответствующего реакции (1.a). В логарифмической форме имеем

$$\Delta G_{(a)} = 0 = \Delta G_{(a)}^0 + P [\Sigma \nu_P^c V_P^c - \Sigma \nu_R^c V_R^c] + RT [\Sigma \nu_P^g \ln P_P^g - \Sigma \nu_R^g \ln P_R^g] + RT [\Sigma \nu_P^c \ln X_P^c \gamma_P^c - \Sigma \nu_R^c \ln X_R^c \gamma_R^c] \quad (1.53)$$

В этом уравнении верхние индексы  $c$  и  $g$  означают соответственно конденсированную и газовую фазы. Члены следуют в том же порядке, что и в уравнении (1.51). Подробное рассмотрение показывает, что при попытках применить уравнение (1.53) к природным силикатным системам возникают некоторые трудности. Затруднения возникают, например, если попытаться представить  $P_P^g$  третьего члена уравнения как функцию парциальных давлений. В такой сложной системе, какой является горная порода, мы в общем не можем знать всего набора веществ, присутствующих в период кристаллизации. Кроме того, данных о взаимодействии этих веществ обычно недостаточно. Например, мы даже не знаем отклонения от идеальности смесей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в интересном для петрологии диапазоне давления и температуры. Однако, даже если мы допустим, что все газы ведут себя, как идеальные, некоторые сложности все же останутся. Так, например,  $P$  во втором члене уравнения (1.53) часто принимается равным общему давлению на газовую фазу, которое в свою очередь приравнивается к литостатическому давлению нагрузки. Отсюда получаем

$$P = \Sigma (P_R^g + P_P^g) \quad (1.54)$$

Это означает, что каждый набор уравнений типа (1.53) включает одновременное решение трансцендентных уравнений, возможное лишь в неявной форме. Такие уравнения можно, конечно, решить различными методами аппроксимации.

Еще большие трудности возникают, когда  $P$  не может рассматриваться как сумма парциальных давлений, например когда давление нагрузки превышает давление на газовую фазу. Может даже случиться, что давление не имеет прямой связи с литостатической нагрузкой, как при наличии обширных горизонтальных стрессов. Во всяком случае, мы можем тогда иметь

$$\Sigma (P_R^g + P_P^g) < P \quad (1.55)$$

В этой ситуации  $P$  становится лишней независимой переменной, так что правило фаз (см. следующий раздел) приобретает форму

$$v = (n - 3) - \phi \quad (1.56)$$

### Правило фаз Гиббса

Когда все фазы системы находятся в равновесии, химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах. Так, в системе, представленной реакцией (1.b), имеем

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CO}_2}(\text{газ}) &= \mu_{\text{CO}_2}(\text{кальцит}), \\ \mu_{\text{SiO}_2}(\text{Ca-пироксен}) &= \mu_{\text{SiO}_2}(\text{кварц}) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (1.57)$$

Когда условие равенства потенциалов не выполняется, компоненты переходят из фаз, где они имеют высокий химический потенциал, в фазы с низким потенциалом, пока не будет достигнуто равенство. Следовательно, соотношения, такие, как уравнение (1.57), являются основой правила фаз Гиббса, данного в уравнениях (1.49) и (1.56). Существует  $\phi - 1$  отдельных соотношений типа (1.57) для каждого компонента или  $n(\phi - 1)$  общих соотношений такого типа. Для каждой фазы также существует соотношение типа  $\Sigma X_i = 1$ , связывающее мольные доли  $i$  компонентов. Таким образом, всего существует  $n(\phi - 1) + \phi$  уравнений связи. В дополнение к  $n$  переменным состава существуют такие переменные, как температура (общая для всей системы) и различные давления, воздействующие на разные фазы. Как мы видели, давления на разные фазы могут различаться. Дополнительные степени свободы вводятся воздействием внешних полей, но эти усложнения здесь не будут рассматриваться. Если учитывать только один переменный параметр, относящийся к давлению, то можно прийти к уравнению (1.49) вычитанием общего числа уравнений из общего числа переменных:

$$v = n\phi + 2 - [n(\phi - 1) + \phi] = (n + 2) - \phi \quad (1.49)$$

Очевидно, что, увеличив число независимых переменных, мы приходим к уравнению (1.56).

### Влияние гравитационного поля

**Общие положения.** Влияние гравитационного поля на минеральные равновесия наиболее неясное среди всех возможных влияний. Эта неясность в значительной степени объясняется тем, что в твердом материале Земли дифференциация может происходить только в глобальном масштабе, поскольку очевидно, что материал коры большей частью не находится в химическом или механическом равновесии по отношению к полю Земли.

Общепринятые взгляды на строение Земли позволяют предполагать, что некая дифференциация привела к образованию оболочек различной плотности и различного химического состава вокруг центра Земли. Представляется логичным предположение о том, что некоторые процессы этой дифференциации носили характер химических, т. е. представляли собой независимое перемещение частиц путем диффузии.

Наша цель — показать, что наличие гравитационного поля обуславливает существование градиентов химического потенциала, вызывающих непрерывные изменения в составах фаз, равновесных в этом поле. Этот вопрос по отношению к Земле обсуждался Рамбергом [640, 642] и Бруэрмом [72].





Общее уравнение для изменения химического потенциала компонента  $i$  фазы переменного состава в гравитационном поле

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P, \phi, X} dT + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T, \phi, X} dP + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\phi}\right)_{T, P, X} d\phi + \sum_j^{j-1} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial X_j}\right)_{T, P, \phi, X_{j-1}} dX_j. \quad (1.58)$$

Мольная доля компонента  $i$  связана с мольными долями остальных компонентов следующим образом:

$$X_i = 1 - \sum_{j=1}^{j-1} X_j. \quad (1.59)$$

Величина  $\phi$  в уравнении (1.58) представляет собой гравитационный потенциал, равный интегралу ускорения силы тяжести по высоте  $h$ . В условиях относительно постоянного поля, которое существует в поверхностной области Земли, мы имеем

$$d\phi = g dh, \quad (1.60)$$

где  $g$  — постоянная ускорения силы тяжести.

**Бинарные растворы в гравитационном поле.** Полезно рассмотреть поведение бинарного раствора, состоящего из веществ А и В. В этом случае уравнение (1.58) для химического потенциала А дает

$$d\mu_A = \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_{P, h, X_A} dT + \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial P}\right)_{T, h, X_A} dP + \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial h}\right)_{T, P, X_A} dh + \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial X_A}\right)_{T, P, h} dX_A. \quad (1.61)$$

Химический потенциал определяется как

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A \gamma_A + M_A g h, \quad (1.62)$$

где  $M_A$  — мольный вес А. Если  $\delta_{AB}$  — плотность раствора, имеем

$$\delta_{AB} = \frac{M_{AB}}{V_{AB}} = \frac{M_A X_A + M_B (1 - X_A)}{V_A X_A + V_B (1 - X_A)}, \quad (1.63)$$

где  $M$  и  $V$  относятся к конкретным составам и означают соответственно мольные веса и объемы. Давление связано с высотой соотношением

$$dP = -\delta_{AB} g dh. \quad (1.64)$$

Из уравнений (1.1), (1.2) и (1.62) получаем

$$\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_{P, h, X_A} = -S_A, \quad \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial P}\right)_{T, h, X_A} = V_A, \quad \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial h}\right)_{T, P, X_A} = M_A g$$

и

$$\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial X_A}\right)_{T, P, h} = \frac{RT}{X_A} + RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A}.$$

Для достижения равновесия температура по всей массе тела должна быть одинакова; следовательно,  $dT = 0$  и уравнение (1.61) принимает вид

$$d\mu_A = 0 = \left(M_A g - V_A \frac{M_{AB}}{V_{AB}} g\right) dh + \frac{RT}{X_A} dX_A + RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} dX_A. \quad (1.65)$$

Интересным случаем, к которому можно применить уравнение (1.65), является регулярный раствор, который определен соотношениями (1.28) и (1.29). Так, получаем уравнение

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} = -\frac{2W}{RT} (1 - X_A), \quad (1.66)$$

подставив которое в уравнение (1.65), имеем

$$\frac{dX_A}{dh} = \frac{[V_A (M_{AB}/V_{AB}) - M_A] g}{(RT/X_A) - 2W (2 - X_A)}. \quad (1.67)$$

Здесь полезно ввести некоторое упрощение. Пусть  $V_A = V_B = V_{AB}$ . Такое упрощение оправдано при рассмотрении многих петрологических вопросов, когда члены некоторых ионных пар имеют близкие радиусы, хотя они могут существенно отличаться по атомному весу. При этом уравнение (1.67) принимает вид

$$\frac{\partial X_A}{\partial h} = \frac{(M_B - M_A) (1 - X_A) g}{(RT/X_A) - 2W (1 - X_A)}. \quad (1.68)$$

Рассмотрим теперь колонну регулярного раствора в гравитационном поле. При сохранении равновесия в такой колонне отношение А/В будет монотонно изменяться от вершины к подошве. Чтобы показать это, разделим колонну на много слоев<sup>1</sup>, достаточно тонких, чтобы каждый из них имел практически постоянный состав. Можно сравнить два любых таких слоя. Обозначим нижний из них  $\alpha$ , а верхний  $\beta$  ( $h\beta - h\alpha \equiv \Delta h$ ); интегрирование уравнения (1.68) по этим пределам даст

$$\frac{X_A^\beta}{1 - X_A^\beta} = \frac{X_A^\alpha}{1 - X_A^\alpha} \exp \left[ \frac{(M_B - M_A) g \Delta h}{RT} \right] \exp \left[ \frac{2W}{RT} (X_A^\beta - X_A^\alpha) \right]. \quad (1.69)$$

Если  $W = 0$ , второй экспоненциальный коэффициент становится равным 1, и мы получаем случай идеального раствора. При таком варианте мы видим, что, если  $M_B > M_A$  и  $\Delta h > 0$ , вещество А концентрируется в верхнем слое  $\beta$ . Однако, если  $W < 0$ , что соответствует притяжению между частицами А и В, превышающему притяжение между одинаковыми частицами, мы видим, что  $X_A^\beta$  может приблизиться к  $X_A^\alpha$ , несмотря на большую разницу масс. Позже мы вернемся к этому вопросу.

### Кинетика

Сохранение пород, образовавшихся на глубине, связано почти исключительно с неспособностью этих пород реагировать химически со скоростью, достаточной, чтобы прийти в соответствие с новой обстановкой, поскольку фактически не существует плутонических минеральных ассоциаций, стабильных в условиях поверхности. Так что самим существованием химической петрологии мы обязаны кинетическим факторам.

В применении к общему случаю гетерогенных систем кинетика имеет три основных аспекта — диффузию, реакции и нуклеацию. Эти процессы включают движение отдельных частиц: атомов, молекул, ионов или комплексов. Однако в сферу кинетики входит также исследование явлений массопереноса, таких, как гидродинамический поток газов и жидкостей и пластическое течение твердых тел, поскольку эти движения — результат направленного потока отдельных частиц. Диффузия также тесно связана с потоком

<sup>1</sup> Очевидно, что эти слои  $\alpha$  и  $\beta$  не могут считаться фазами в обычном смысле, поскольку колонна раствора реально имеет непрерывно изменяющийся состав.



тепла и электричества, и, возможно, существенное значение для петрологии имеет сорбционный эффект.

**Теория абсолютных скоростей реакции.** Основы этой теории изложены в фундаментальной работе Гласстона и др. [250]. Очень четкое краткое изложение ее можно также найти в работе Даркена и Гёрри [148]. Здесь мы изложим лишь общие положения и приведем основные уравнения для ссылок.

Во всех типах межатомных, или химических, процессов предполагается существование некоего промежуточного, или *активированного*, состояния, в котором реагенты принимают форму, предшествующую форме конечных продуктов. Отсюда запись реакции (1.а) в общей форме:



где  $A$  представляет собой активированный комплекс. Нужно отметить, что на этой первой ступени считается, что реагенты находятся в равновесии с активированным комплексом. Следовательно, как это принято в термодинамике равновесных процессов, константу равновесия можно записать через активности реагентов и активированного комплекса следующим образом:

$$K^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{\prod a_R^{\nu_R}} = \left( \frac{c^\ddagger}{\prod c_R^{\nu_R}} \right) \left( \frac{\gamma^\ddagger}{\prod \gamma_R^{\nu_R}} \right). \quad (1.70)$$

Крестиком здесь помечен активированный комплекс. Концентрации обычно выражены в молекулах или молях на единицу объема, а смысл других символов был объяснен выше.

Вторая ступень реакции (1.с) характеризуется наблюдаемой скоростью реакции, которая прямо пропорциональна концентрации активированного комплекса. Из теории механической волны эта скорость определяется следующим образом:

$$\text{скорость реакции} = r = c^\ddagger \left( \frac{RT}{Nh} \right). \quad (1.71)$$

В этом уравнении  $R$  и  $T$  означают, как обычно, газовую постоянную и абсолютную температуру соответственно,  $N$  — число Авогадро,  $h$  — постоянная Планка. Нужно отметить, что выражение в скобках не зависит от природы системы и единственной переменной в нем является температура  $T$ . Это соотношение также показывает, что скорость реакции при любой данной температуре зависит только от концентрации активированного комплекса. Для обычных температур член  $RT/Nh$  равен приблизительно  $10^{13}$  —  $10^{14}$  с<sup>-1</sup>. Обратная величина  $Nh/RT$  представляет собой, следовательно, среднюю продолжительность жизни активированного комплекса. Если величину  $c^\ddagger$  из уравнения (1.70) подставить в уравнение (1.71), получим соотношение

$$r = \left( \frac{RT}{Nh} K^\ddagger \frac{\prod \gamma_R^{\nu_R}}{\gamma^\ddagger} \right) \prod c_R^{\nu_R}. \quad (1.72)$$

Выражение в скобках здесь представляет собой константу удельной скорости  $K^1$ .

Константу равновесия  $K^\ddagger$  можно также выразить через стандартную свободную энергию образования активированного комплекса  $\Delta G^\ddagger$  из реа-

<sup>1</sup> В этом выводе опущен переходный коэффициент, который эквивалентен поправочному.

гентов в их стандартных состояниях.  $\Delta G^\ddagger$  также может быть выражена как функция энтропии и энтальпии. Таким образом, имеем

$$K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R). \quad (1.73)$$

Второй член в уравнении (1.72) — произведение концентраций определяет порядок реакции. Так, двухмолекулярная реакция  $A + B \rightarrow C$  может быть представлена через  $r = Kc_Ac_B$ , где интервал времени образования вещества  $C$  пропорционален концентрациям  $A$  и  $B$ . Однако наблюдаемый порядок не обязательно должен совпадать с молекулярностью при записи реакции. Порядок данной реакции можно установить только экспериментально.

**Диффузия.** Классическая теория диффузии основана на законах Фика, выведенных в 1855 г. Математическое выражение первого закона Фика

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial s}. \quad (1.74)$$

Здесь  $J$  — поток частиц, пересекающий 1 см<sup>2</sup>/с поверхности, ориентированной перпендикулярно направлению диффузии  $s$ . Величина  $D$  известна как коэффициент диффузии, а  $dc/ds$  — как градиент концентрации. Знак минус ставится, чтобы сделать  $J$  положительным, поскольку  $c$  уменьшается с увеличением  $s$  в направлении диффузии. Очевидно, что уравнение (1.74) отвечает случаю, когда градиент концентрации зависит только от направления  $s$ . В общем случае, когда существует градиент в направлении координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ , закон Фика принимает вид

$$\mathbf{J} = -D \nabla c. \quad (1.75)$$

Второй закон Фика может быть выведен из уравнения (1.74), если ввести изменение  $J$  от  $s^1$ . Это приводит к выражению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial s^2}. \quad (1.76)$$

Для стационарного состояния имеем  $dc/dt = 0$ ; тогда  $dc/ds = \text{const}$ . В литературе приводится много решений этих уравнений для условий нестационарного состояния и различной геометрии. Для большинства этих решений допускается, что  $D$  не зависит от состава. Однако в общем это не так, и для большей части петрологически важного материала можно ожидать больших отклонений. Это особенно хорошо видно на примере растворов с областью несмесимости, как будет показано ниже.

Уравнение (1.74) можно вывести также из теории скоростей реакции. Так, если  $\lambda_s$  — расстояние между последовательными равновесными положениями диффундирующей частицы, то для движущегося вперед потока получим

$$J_f = c \lambda_s K. \quad (1.77)$$

Здесь  $c$ , как обычно, концентрация, а  $K$  — константа удельной скорости. Теперь концентрация в соседней равновесной позиции будет  $c + \lambda_s (dc/ds)$  в первом приближении. Следовательно, поток в обратном направлении

$$J_b = \left( c + \lambda_s \frac{\partial c}{\partial s} \right) \lambda_s K. \quad (1.78)$$

Разность между уравнениями (1.77) и (1.78) представляет собой результирующий поток в прямом направлении:

$$J = -\lambda^2 K \frac{\partial c}{\partial s}. \quad (1.79)$$

<sup>1</sup> См., например, вывод, данный Даркеном и Гёрри [148].

Отсюда, сравнивая с уравнением (1.74), получаем

$$D_i^0 = \lambda^2 K \quad (\text{для идеального раствора}). \quad (1.80)$$

Можно отметить, что для реакций первого порядка уравнения (1.77) и (1.78) имеют вид, подобный уравнению (1.72); скорость «реакции» диффузии пропорциональна концентрации.

Исходя из теории абсолютных скоростей реакции, можно также исследовать интересный случай диффузии в неидеальных системах, если сделать некоторые упрощающие допущения. Отметим, что в идеальных системах константа удельной скорости  $K$  остается одинаковой для обоих противоположных направлений потока. Для неидеальных систем константы разные, и в этом случае выражение, соответствующее уравнению (1.79), принимает вид

$$J = c\lambda_s K_f - \left(c + \lambda \frac{\partial c}{\partial s}\right) \lambda_s K_b. \quad (1.81)$$

В этом выражении  $K_f$  и  $K_b$  — константы удельной скорости для потока в прямом и обратном направлениях соответственно.

Разница между идеальными и неидеальными системами может быть проиллюстрирована графиком свободной энергии Гиббса по координате реакции (диффузии). На рис. 1.1 показана разница в величине свободной энергии Гиббса между начальной равновесной позицией А и конечной равновесной позицией В, разделенных расстоянием  $\lambda_s$ . Сплошной кривой показано изменение свободной энергии в идеальной системе, для которой равновесные положения характеризуются одинаковым уровнем, а  $\Delta G_0^\ddagger$  — свободная энергия активации. Эта диффузия контролируется исключительно градиентом концентрации. Пунктирная кривая показывает соотношения для неидеального раствора, в котором свободная энергия активации для диффузии вправо равна  $\Delta G_0^\ddagger + \frac{1}{2} \Delta G$ , а для диффузии влево  $\Delta G_0^\ddagger - \frac{1}{2} \Delta G$ . Член  $\Delta G$  представляет собой разницу в избыточной свободной энергии между двумя равновесными позициями и, следовательно, связан с изменением коэффициента активности следующим образом:

$$\Delta G = \lambda_s RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial s}. \quad (1.82)$$

Изменение избыточной свободной энергии с расстоянием  $s$ , конечно, вызывается статистической разницей в концентрациях между этими двумя пози-

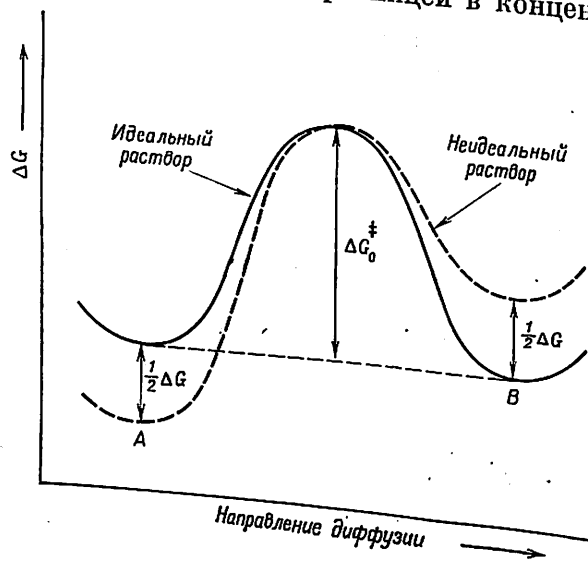


РИС. 1.1. Соотношение свободных энергий Гиббса идеальной и неидеальной систем.

$\Delta G_0^\ddagger$  — стандартная свободная энергия активации диффузии [250].

циями. Если коэффициент активности в любой части системы превышает критическую величину, раствор становится метастабильным или нестабильным и происходит распад. Уравнение (1.81) может быть выражено через коэффициент активности и мольную долю<sup>1</sup> следующим образом:

$$J_i = -D_i^0 \left(1 + X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i}\right) \frac{\partial c}{\partial s}, \quad (1.83)$$

где  $D_i^0$  — коэффициент диффузии для идеального раствора.

Интересно исследовать уравнение (1.83) для случая диффузионной нестабильности. Условиями стабильности для бинарного раствора, состоящего из компонентов 1 и 2, являются

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial X_2} < 0, & \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial X_1} < 0, \\ \frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} > 0, & \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial X_2} > 0. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Для компонента 1 имеем

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} = \frac{RT}{X_1} + RT \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1}. \quad (1.85)$$

Можно видеть, что если последний член представляет собой достаточно большую отрицательную величину, то  $(\partial \mu_1 / \partial X_1) < 0$  и раствор становится нестабильным. В этих условиях происходит обратная диффузия, т. е. частицы двигаются против градиента концентрации, образуя зародыши выпавшей из раствора фазы. Для случая регулярного раствора это можно проиллюстрировать с помощью коэффициентов активности в уравнениях (1.30) и (1.31):

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -2\alpha(1 - X_1). \quad (1.86)$$

Видно, что для  $\alpha > 0$  это выражение всегда отрицательно и что для  $\alpha = 2$  мы имеем

$$1 + X_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = 0$$

и близок распад. Эти соотношения показаны на рис. 1.2, диаграмме активности в растворе, где  $\alpha = 3$ . На этой диаграмме метастабильные и нестабильные участки кривых активности показаны пунктиром, а область несмеси — сплошной горизонтальной линией. Области слева от А и справа от В являются областями стабильности и метастабильности. В нестабильной области между А и В диффузия против градиента концентрации вызывает несмесь.

**Образование зародышей.** Рассмотрение диффузионной нестабильности приводит, естественно, к проблемам образования и роста зародышей. К этому вопросу удобно подходить путем последовательного изучения все более сложных случаев. Можно, например, выбрать такую последовательность:

- 1) образование зародышей жидкости из пара в однокомпонентной системе;
- 2) образование зародышей кристаллов из пара в однокомпонентной системе;
- 3) образование зародышей одной жидкости в другой в бинарной системе, имеющей область несмеси;
- 4) образование зародышей в бинарном твердом растворе с областью несмеси;
- 5) образование зародышей в многокомпонентных гетерогенных системах.

<sup>1</sup> Вывод прост, хотя несколько длинен. Он приведен в книге Гласстона и др. [250].



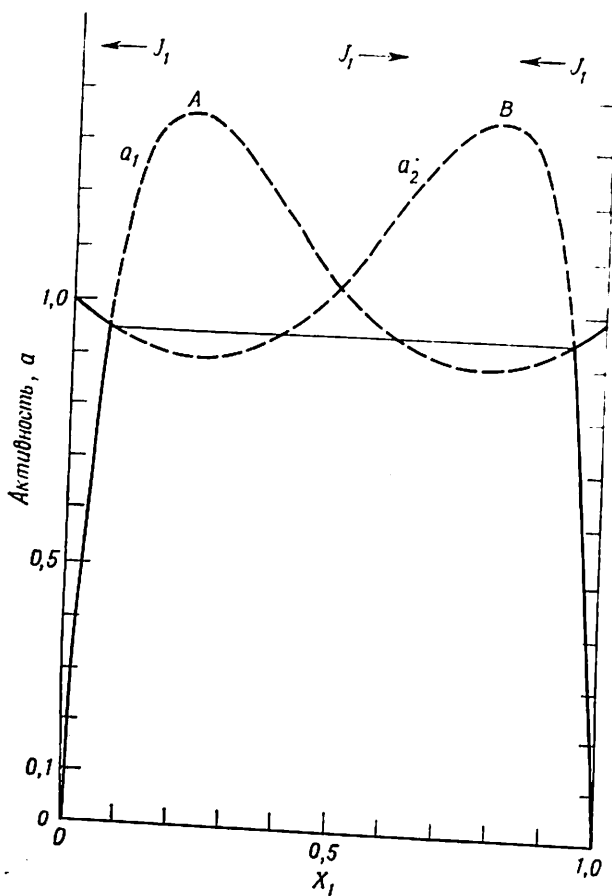


РИС. 1.2. Область несмешиваемости бинарного раствора с  $\alpha (=W/PT)$ , равным 3,0. Метастабильные и нестабильные части кривых активности показаны пунктирными линиями.  $a_1$  и  $a_2$  — активности.  $J_1$  указывает направление диффузии.

В петрологических системах наиболее часто реализуется последний вариант.

При образовании жидких капельных зародышей из однокомпонентной паровой фазы должно быть выполнено условие пересыщения, потому что первые маленькие зародыши, которые должны образоваться, имеют высокую поверхностную энергию, что делает их нестабильными даже при небольшой степени пересыщения. Величина необходимого давления пересыщения  $P_i$ , требуемого для стабилизации зародыша радиусом  $r_i$ , с поверхностной энер-

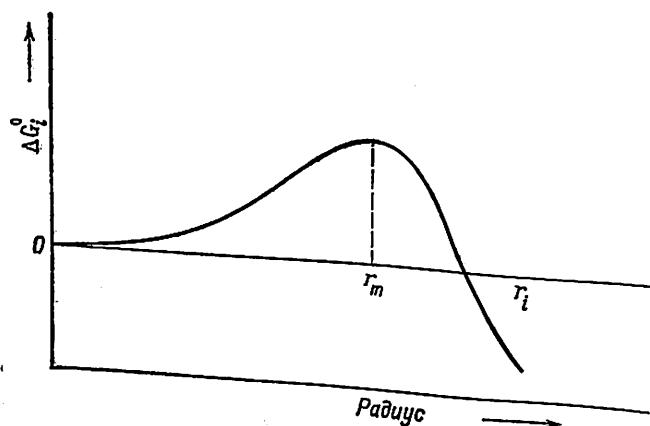


РИС. 1.3. График зависимости стандартной свободной энергии  $\Delta G_i^0$  от радиуса зародыша  $r_i$ ;  $r_m$  соответствует максимуму  $\Delta G_i^0$ .

гией  $\sigma$ , молярным объемом  $V_E$  и давлением насыщения  $P_\infty$ , определяется следующим соотношением:

$$RT \ln \frac{P_i}{P_\infty} = \frac{2\sigma V_E}{r_i}, \quad (1.87)$$

которое обсуждалось Данингом [163].

Если мы рассматриваем равновесие между веществом A и зародышем, состоящим из  $i$  частиц A, то реакцию образования зародыша мы можем записать следующим образом:



Очевидно, что реакция (1.d) требует флуктуации или обратной диффузии, чтобы собрать вместе  $i$  молекул. Константу равновесия для этой реакции можно записать как

$$K_{(d)} = \frac{c_{A_i}}{c_A^i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right), \quad (1.88)$$

где  $c_{A_i}$  и  $c_A$  — концентрации эмбрионов и частиц A соответственно, а  $\Delta G_i^0$  — стандартная свободная энергия образования эмбриона. Можно показать, что для отдельной капли в состоянии покоя

$$\Delta G_i^0 = i(\mu_\infty^L - \mu_i) + 4\pi\sigma r_i^2, \quad (1.89)$$

где  $\mu_\infty^L$  — химический потенциал A в жидкой капле бесконечно большого размера (макроскопическая капля), а  $\mu_i$  — химический потенциал молекулы пересыщенного пара.

Критический размер зародыша для роста капельки такой, при котором  $\Delta G_i^0$  достигает максимума. Чтобы показать это, подставим  $i = 4\pi r_i^3/3V_E$  в уравнение (1.89) и продифференцируем по  $r_i$ . В максимуме  $r_i = r_m$ , и тогда имеем

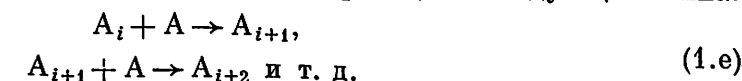
$$r_m = \frac{2\sigma V_E}{\mu_i - \mu_\infty^L} = \frac{2\sigma V_E}{RT \ln(P_i/P_\infty)}. \quad (1.90)$$

Сравнение уравнений (1.90) и (1.87) показывает, что для каждой степени пересыщения существует критический размер.  $\Delta G_i^0$  может быть выражена через

$$\Delta G_i^0 = 4\pi\sigma \left(r_i^2 - \frac{2r_i^3}{3r_m}\right). \quad (1.91)$$

На рис. 1.3 показано изменение  $\Delta G_i^0$  в зависимости от  $r_i$ . По-видимому, в начале роста радиуса эмбриона член  $r_i^2$  благодаря поверхностной энергии преобладает, но при  $r_i = r_m$  этот эффект исчезает вследствие увеличения размеров эмбриона. Как следствие этого, всякий эмбрион с радиусом больше  $r_m$  может расти, поскольку  $\Delta G_i^0$  понижается.

Дальнейший рост эмбриона можно описать реакцией следующего типа:



Кинетика образования зародышей в конденсированных системах была исследована Тернбаллом и Фишером [783]. Они установили, что если  $c_{A_i}$  представляет устойчивую концентрацию зародышей, то «прямая» скорость  $r_i$ , или скорость реакций типа (1.e), может быть записана как

$$r_i = c_{A_i} (a_i i^{2/3}) \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right). \quad (1.92)$$

Здесь  $(a_1 i^{2/3})$  — число молекул  $A$  в контакте с зародышем, а  $\Delta G_i^\ddagger$  — свободная энергия активации. Скорость обратной реакции  $A_{i+1} \rightarrow A_i + A$  можно записать как

$$r_b = c_{A_{i+1}} (a_2 i^{2/3}) \left( \frac{RT}{Nh} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT} \right). \quad (1.93)$$

Чистая скорость образования  $A_{i+1}$  зародышей будет, следовательно,

$$r = r_f - r_b. \quad (1.94)$$

Для свободной энергии образования кристаллического зародыша также можно записать выражение, аналогичное уравнению (1.89):

$$\Delta G_i^0 = i(\mu_\infty^0 - \mu_i) + \sum_n \sigma_n O_n. \quad (1.95)$$

Здесь  $\mu_\infty^0$  — химический потенциал  $A$  в бесконечно большом кристалле, а  $\mu_i$  — химический потенциал в паре.  $O_n$  в этом случае — структурный коэффициент для каждой из  $n$  граней кристаллического зародыша, пропорциональный общей площади граней.

## 2. РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Одна из главных целей химической петрологии — познание гетерогенных реакций в природных химических системах. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут в областях применения методов экспериментальных фазовых равновесий и теоретической интерпретации данных эксперимента и наблюдений природных систем. Эта глава посвящена главным образом теоретической интерпретации некоторых хорошо известных систем и применению теории к нескольким менее известным, но важным природным системам. При анализе более сложных систем особое преимущество теоретико-аналитического подхода иллюстрируется методом, который позволяет сделать выводы относительно интересующих нас переменных, и четко определенным путем, при котором можно проследить пределы, граничные условия и допущения. Другое достоинство аналитического подхода состоит в том, что он позволяет обойтись без большого количества диаграмм, а те, которые используются, представляют собой простые поверхности или объемы в многокомпонентном пространстве.

Авторы полагают, что приведенный набор минеральных систем достаточно полно представляет то разнообразие систем, с которым мы сталкиваемся в природе, в широком диапазоне условий от выветривания до магматизма. Эти примеры отобраны либо вследствие их значения, либо в связи с тем, что они иллюстрируют некоторые частные типы взаимодействия переменных. При разборе этих разнообразных систем сделана попытка унифицировать подход к уравнениям равновесия, которые всегда имеют одинаковую форму, хотя участвующие в равновесии фазы могут быть очень разными по своим физическим характеристикам.

### Однокомпонентные переходы

Реакции этого типа имеют особое значение, поскольку они моновариантны по давлению и температуре, т. е. сосуществование двух фаз фиксирует одну из этих переменных исключительно в зависимости от другой.

Лучший пример систем подобного типа — это системы, где компоненты представлены чистыми элементами, как в переходе



который изучен Берманом и Симоном [39]. Почти таким же хорошим примером является система  $\text{SiO}_2$ , всесторонне исследованная Мозесманом и Питцером [544]. Последняя система фактически однокомпонентна благодаря сильным связям между кремнием и кислородом.

Особый интерес представляют простые моновариантные переходы, при которых фазы остаются независимыми от более сложных ассоциаций, среди которых они существуют. Возникновение связей происходит, когда компо-



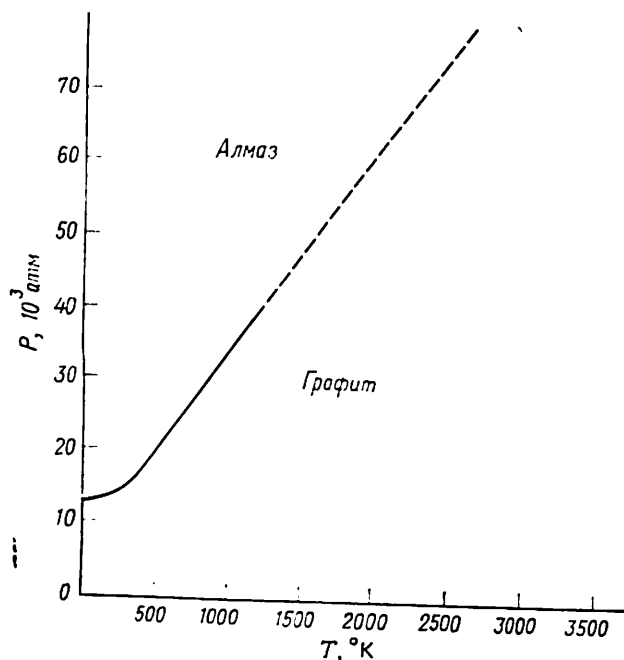
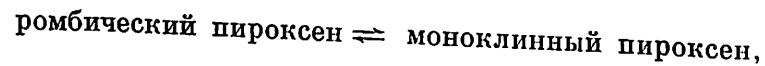


РИС. 2.1. Моновариантная кривая равновесия графит — алмаз, рассчитанная Берманом и Симоном ([39], см. также [90]).

нент при простом фазовом переходе каким-либо образом взаимодействует с другими компонентами. Так происходит, по-видимому, с некоторыми из высокотемпературных форм  $\text{SiO}_2$ . Среди более сложных силикатов связывание является скорее правилом, чем исключением, как, например, для



в котором важную роль играет твердый раствор Mg и  $\text{Fe}^{2+}$ . Очевидно, что связь такого рода может обесценить значение перехода как геотермометра или геобарометра.

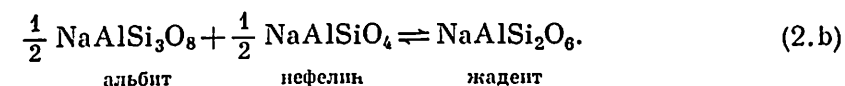
Если взять в качестве иллюстрации реакцию (2.а), то удобной общей формой уравнения равновесия будет

$$RT \ln K_{(a)}(T, P) = \mu_C^{0G} - \mu_C^{0D} - \int_0^P \Delta V_{(a)} dP = 0, \quad (2.1)$$

где  $\mu_C^{0D}$  и  $\mu_C^{0G}$  — стандартные химические потенциалы углерода в алмазе и графите соответственно, а  $\Delta V_{(a)}$  — объемный эффект реакции (2.а). В этом случае вследствие высоких давлений необходимо учитывать влияние сжимаемостей. Согласно Берману и Симону [39], сжимаемость алмаза можно принять постоянной, и для химического потенциала алмаза можно использовать уравнение (1.22). Однако сжимаемость графита изменяется в значительной степени; чтобы оценить вклад графита в последний член уравнения (2.1), был использован графический метод. Член  $\mu_C^{0G} - \mu_C^{0D}$  можно, конечно, оценить по стандартным термохимическим данным. Результаты расчета показаны на рис. 2.1. Для ознакомления с последним экспериментальным и теоретическим исследованием графит-алмазного равновесия читателю следует обратиться к работе Банди [90].

### Твердофазовые моновариантные превращения

Рассмотрим теперь тип реакции сложнее простого перехода. Хорошо известным примером является реакция



Теоретическое исследование этой реакции было выполнено Адамсом [1]. Благодаря большому объемному эффекту ( $-34,9 \text{ см}^3$ ) значительное влияние на равновесие должно оказывать давление. Однако исследования Йодера и Уира [864] показали, что в этом случае суммарный эффект сжимаемости и термического расширения имеет относительно малую величину и им вполне можно пренебречь. Если составы альбита, нефелина и жадеита считать стехиометрическими, то уравнение равновесия принимает форму

$$\ln K_{(b)}(T, P) = -\Delta G_{(b)}^0 - P\Delta V_{(b)} = 0. \quad (2.2)$$

По Адамсу, термохимические данные дают следующее выражение для изменения стандартной свободной энергии:

$$\Delta G_{(b)}^0 = -6120 + 14,7T. \quad (2.3)$$

Тогда уравнение (2.2) принимает вид

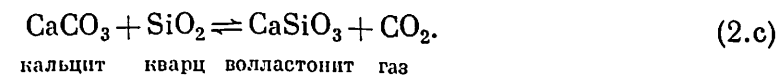
$$-6120 + 14,7T = -P\Delta V_{(b)}, \quad (2.4)$$

где  $\Delta V_{(b)}$  считается константой.

Необходимо иметь в виду, что непосредственная применимость этого равновесия к породам несколько ограничена. Наличие кальция или калия требует рассмотрения энергетики распределения этих элементов между тремя фазами, участвующими в реакции, а это является трудной задачей вследствие неидеального характера твердых растворов. Использование уравнения (2.4) и экспериментальных данных Ньютона и Кеннеди [578] приводит к выражению  $P$  [бар] =  $25T$  [°C] — 4000, что означает значительный сдвиг равновесия в сторону более высоких давлений.

### Моновариантные реакции с участием газов

Обратимся теперь к процессам более высокой степени сложности — к гетерогенным реакциям с участием одной газовой фазы. В качестве иллюстрации возьмем хорошо известную волластонитовую реакцию



Термодинамика этой реакции была детально исследована Даниэлсоном [147] для случая стехиометрических кристаллических фаз, которым мы и ограничим это обсуждение. Следуя нашим выводам уравнений (1.17), (1.46) и (1.52), уравнение равновесия можно записать как

$$\ln K_{(c)} = \ln f_{\text{CO}_2}. \quad (2.5)$$

Используя уравнения (1.17) и (1.18), получаем

$$-\Delta G_{(c)}^0 - P\Delta V_{(c)} = RT \ln P_{\text{CO}_2} + \int_1^P \left( \frac{z-1}{P} \right) dP, \quad (2.6)$$

где  $-\Delta G_{(c)}^0 - P\Delta V_{(c)} = RT \ln K_{(c)}$ , а  $\Delta V_{(c)}$  — как обычно, объемный эффект по твердым фазам реакции (2.с). Поскольку  $\Delta G_{(c)}^0$  известна по термо-

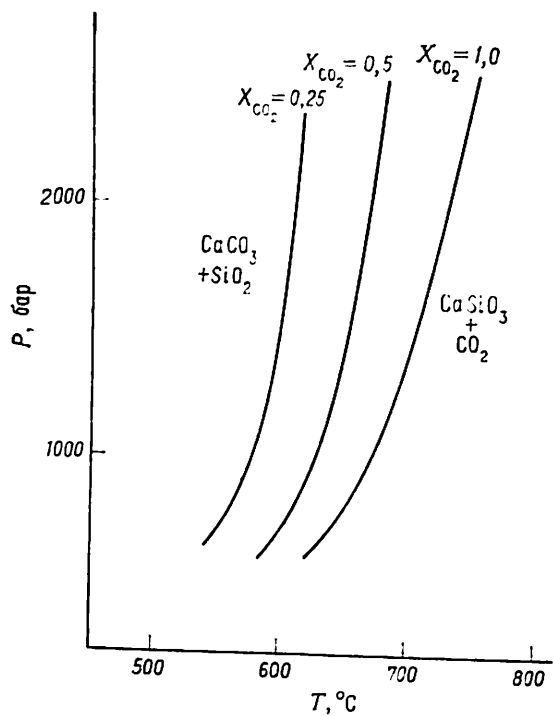


РИС. 2.2. Зависимость равновесия кальцит — волластонит от  $P$ ,  $T$  и  $X_{CO_2}$  [282].

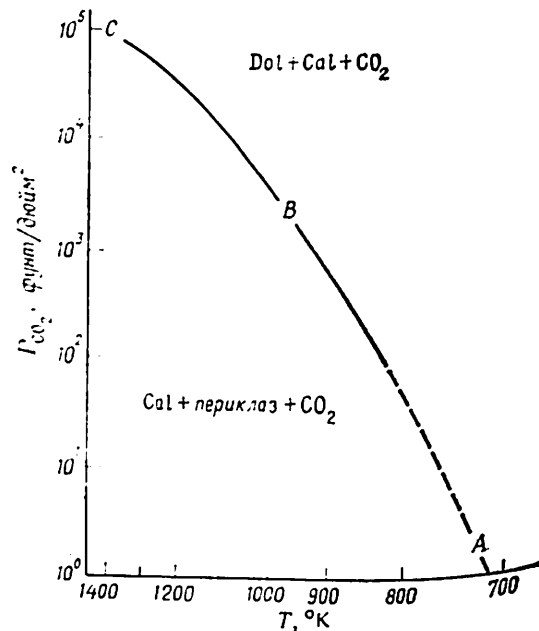


РИС. 2.3. Система  $CaO - MgO - CO_2$ . Кривая  $ABC$  — проекция пространственной кривой  $ABC$  на рис. 2.5 [264].

Химическим данным, а интегральный член можно вычислить из универсальных свойств газов, уравнения (2.6) можно решить последовательной аппроксимацией.

Рамберг [639] и Даниэлсон [147] использовали реакцию (2.с), чтобы проиллюстрировать влияние литостатического давления. На рис. 2.2 показаны кривые волластонит-кальцитового равновесия. Эти кривые сдвигаются в зависимости от мольной доли  $CO_2$  во флюидной фазе. Очевидно, что присутствие другого газа увеличивает общее давление на твердые фазы, тогда как парциальное давление  $CO_2$  снижается. Таким образом, реакция протекает при более низкой температуре, чем в случае отсутствия других газов, и этот эффект подобен влиянию литостатического давления.

### Система $CaO - MgO - CO_2$

Эта система очень интересна с теоретической точки зрения и, кроме того, представляет очень полезный геологический термометр, поскольку она достаточно широко распространена в известняках или же может быть успешно выделена, когда она существует как подсистема в более сложных породах. Основные данные по изучению системы были получены Графом и Голдсмитом [264] и дополнены Харкером и Таттлом [317].

На рис. 2.3 изображена кривая распада доломита по реакции (2. f). Эта кривая имеет такой же характер, как и кривая на рис. 2.2, с той лишь разницей, что для удобства изображения взят нелинейный масштаб. Первоначально составы всех минералов, участвующих в реакции разложения доломита, рассматривались как стехиометрические, и по термохимическим данным Холл и Маркус [308] вычислили качественно сходную кривую. Затем, однако, было обнаружено, что состав кальцита в равновесии с доломитом зависит от температуры. Эмпирические соотношения показаны на рис. 2.4. На диаграм-

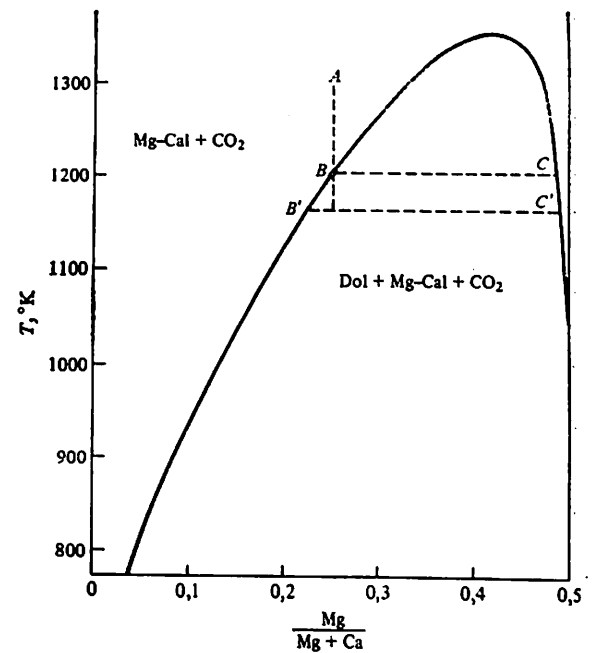


РИС. 2.4. Система  $CaCO_3 - MgCO_3$ .

Кривая представляет проекцию вдоль оси  $P_{CO_2}$ , как показано на рис. 2.5 [265, 253].

ме видно, что Mg-кальцит состава  $A$  при охлаждении до точки  $B$  на кривой разлагается по реакции (2.е) с образованием доломита состава  $C$ . Дальнейшее охлаждение ведет к образованию более богатого  $Ca$  кальцита ( $B'$ ) и сосуществующего с ним доломита ( $C'$ ).

Рис. 2.5 показывает, что кривые на рис. 2.3 и 2.4 являются просто проекциями трехмерных соотношений в тройной системе. Кривая на рис. 2.3 изображена здесь пространственной кривой  $ABRCSD$ , которая определяет желоб, образованный пересечением дивариантных поверхностей. Рис. 2.4 является, разумеется, сечением наиболее крутой из этих поверхностей и представляет собой верхнюю плоскость блок-диаграммы. Крутизна этой поверхности обусловлена малым объемным эффектом реакции (2.е), так что давление, согласно соотношению (1.2), мало влияет на равновесие этой реакции. Это свойство повышает ценность системы как геотермометра.

Другая дивариантная поверхность представляет равновесие между твердыми растворами Mg-кальцита, периклаза и  $CO_2$  (по реакции (2. d)) и являет-

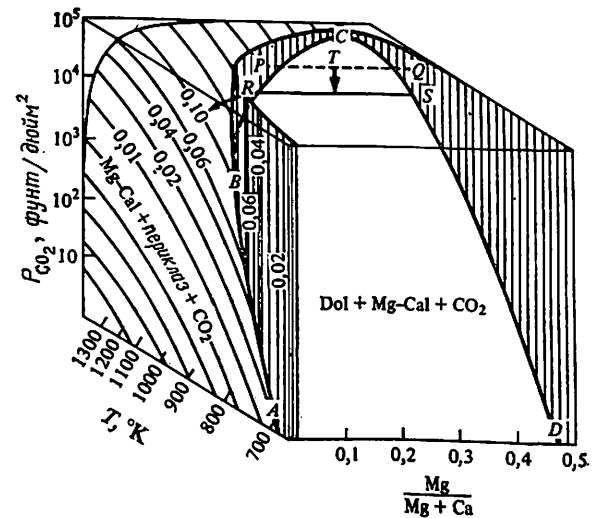


РИС. 2.5. Блок-диаграмма системы  $CaO - MgO - CO_2$ .

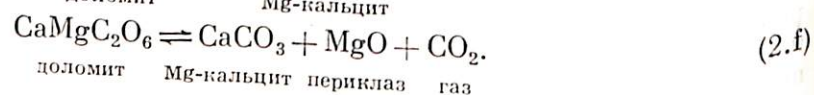
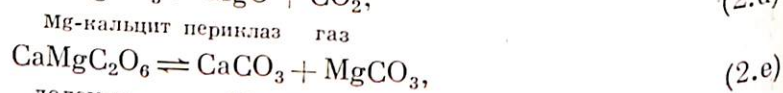
Построена по данным Графа и Голдсмита [265] и Голдсмита и Херда [253]. Пояснения см. в тексте.



ся более сложной. На рис 2.5 показаны линии равного состава Mg-кальцита на этой поверхности.

Пространственная кривая *ABRCSD* определяет также наклонную поверхность, пересекающую крутую дивариантную поверхность и образующую кривую разложения доломита. При давлениях  $CO_2$  ниже этой поверхности доломит неустойчив, и Mg-кальцит нельзя использовать, кроме как для определения минимальной температуры. На рис 2.5 показан типичный ход кристаллизации в этой тройной системе: фигуративная точка *T* попадает в поле сосуществующих Mg-кальцита и доломита с равновесными составами этих минералов в точках *P* и *Q* соответственно. Если теперь при постоянной температуре существенно понизить давление, начнется разложение Mg-кальцита и доломита, и их составы на пространственной кривой переместятся в точки *R* и *S* соответственно. Если температура поддерживается постоянной, система инвариантна и фазовый состав не может меняться, пока не израсходуется весь доломит. Когда это произойдет, состав Mg-кальцита начнет изменяться вдоль дивариантной поверхности, обусловленной сосуществованием периклаза. Этот путь на рис. 2.5 показан стрелкой.

Качественный термодинамический анализ этой системы прост и информативен и включает следующий набор реакций:



Примем, что доломит и периклаз имеют стехиометрические составы, а  $CO_2$  ведет себя как идеальный газ. Первое допущение подтверждается рис. 2.5 для области температур метаморфизма ниже  $700^\circ C$ . Второе допущение может осуществляться только для чистого  $CO_2$  при температурах выше  $500^\circ C$  и давлениях ниже 700 бар, когда  $z$  не превышает 1,17. Следовательно, для этих реакций мы можем записать следующие константы равновесия:

$$K_{(d)} = \frac{P_{CO_2}}{X_{Mg}^{Cal} \gamma_{Mg}^{Cal}}, \quad (2.7)$$

$$K_{(e)} = X_{Ca}^{Cal} X_{Mg}^{Cal} \gamma_{Ca}^{Cal} \gamma_{Mg}^{Cal}, \quad (2.8)$$

$$K_{(f)} = X_{Ca}^{Cal} \gamma_{Ca}^{Cal} P_{CO_2}, \quad (2.9)$$

где  $X_{Ca}^{Cal} = Ca/(Ca + Mg)$  и  $X_{Mg}^{Cal} = Mg/(Ca + Mg)$  для магнезиального кальцита, а  $\gamma_{Ca}^{Cal}$  и  $\gamma_{Mg}^{Cal}$  — коэффициенты активности для той же фазы.

В качестве стандартных состояний для компонентов Mg-кальцита удобно выбрать чистый Ca-кальцит и чистый магнезит, поскольку эти компоненты изоструктурны. Для расчета величин  $K_{(a)}$ ,  $K_{(e)}$  и  $K_{(f)}$  можно использовать термохимические свойства этих соединений. Однако здесь мы ограничимся качественным описанием поведения системы. Как уже отмечалось, реакция (2.d) дивариантна и на рис. 2.5 представлена поверхностью. Эта дивариантность вытекает также из уравнения (2.7), которое является лишь одним из трех уравнений, которыми описывается эта поверхность. Например, если  $X_{Mg}^{Cal}$  и  $P_{CO_2}$  постоянны, то температура определена. Этот вывод наиболее очевиден, если принять  $X_{Mg}^{Cal} \rightarrow 0$ , при этом  $\gamma_{Mg}^{Cal}$  приближается к постоянной величине. Но тот же самый вывод может быть сделан на основании общих соотношений, поскольку  $\gamma_{Mg}^{Cal}$  является неявной функцией  $T$ ,  $P$  и  $X_{Ca}^{Cal}$ .

При понижении  $P_{CO_2}$  величина  $X_{Mg}^{Cal}$  также должна уменьшаться. Это заключение, разумеется, вполне согласуется с рис. 2.5.

Уравнение (2.8) относится к почти вертикальной дивариантной поверхности рис. 2.5. На дивариантный характер указывает также уравнение (2.8), если вспомнить, что  $K_{(e)}$  содержит член  $\exp(-P \Delta V_{(e)}/RT)$ , где  $\Delta V_{(e)}$  — объемный эффект. Уже отмечалось, что этот член мал. Наиболее существенную роль в равновесии реакции (2.e) играет член, представляющий положительную избыточную свободную энергию Гиббса, как в уравнении (1.32). Этот член возникает вследствие взаимного отталкивания кальциевого и магнезиального компонентов в кристалле карбоната и, вероятно, связан главным образом с разницей в размере ионов Ca и Mg. Гордон и Гринвуд [262] вычислили соотношения активности — состав в растворе  $MgCO_3 - CaCO_3$ , используя экспериментальные данные Графа и Голдсмита [264]. Они получили следующие уравнения:

$$\ln \gamma_{MgCO_3}^{Cal} = (1 - X_{MgCO_3}^{Cal})^2 (2,1718 - 1,8960 X_{MgCO_3}^{Cal}),$$

$$0 \leq X_{MgCO_3}^{Cal} \leq 0,18,$$

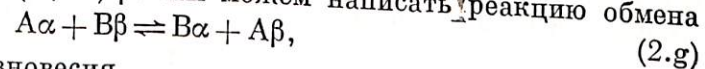
$$\ln \gamma_{CaCO_3}^{Cal} = (1 - X_{CaCO_3}^{Cal})^2 (1,2238 + 1,8960 X_{CaCO_3}^{Cal}).$$

В этих выражениях коэффициенты активности в незначительной степени зависят от  $P$  и  $T$ . Голдсмит и Ньютон [254] недавно показали, что давление оказывает лишь небольшое влияние на кальцит-доломитовый сольвус.

### Обменные равновесия

Горные породы в большинстве случаев состоят из по крайней мере трех или четырех сложных минералов переменного состава. Если в процессе кристаллизации достигнуто равновесие, то для такой ассоциации можно написать обширный набор реакций и соответствующих констант равновесия. Для большинства метаморфических пород, кроме нескольких минеральных фаз, в уравнениях нужно учитывать и флюидную или газовую фазу. Можно ожидать, что эти реакции обнаружат соотношения, аналогичные только что обсуждавшимся для системы  $CaO - MgO - CO_2$ , с той лишь разницей, что они могут оказаться еще более сложными. Некоторые реакции будут, однако, связаны друг с другом линейными функциями, так что все они редко будут независимыми.

Если по крайней мере два минерала образуют твердые растворы, можно написать реакции обмена, связывающие две или более переменные составляющие двух или более фаз. В качестве гипотетического примера можно рассмотреть вещества А и В (атомы или ионы), которые образуют сложные смешанные кристаллы со структурным каркасом, обусловленным природой фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Известными из минералогии примерами таких структур являются  $SiO_3^{2-}$  и  $SiO_4^{4-}$  в пироксене и оливине соответственно. Пусть гипотетические формулы будут (А, В)  $\alpha$  и (А, В)  $\beta$ . Мы можем написать реакцию обмена



для которой константа равновесия

$$K_{(g)} = \frac{X_B^\alpha X_A^\beta \gamma_B^\alpha \gamma_A^\beta}{X_A^\alpha X_B^\beta \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta} \quad (2.10)$$

выражена в мольных долях и коэффициентах активности. Если, кроме А и В, нет других смешивающихся компонентов, уравнение (2.10) принимает форму

$$K_{(g)} = \frac{(1 - X_A^\alpha) X_B^\beta \gamma_B^\alpha \gamma_A^\beta}{(1 - X_A^\beta) X_A^\alpha \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta}. \quad (2.11)$$



Чарнокиты 305	Экеритовая область состава 390
Чермака молекула 326	Эклогиты 323, 324, 329
Чермакит 87, 220	Электродные потенциалы 13
Число степеней свободы системы 15	Электролит водный 12
	Элементы-примеси, распределение 38
	Эндион, силл 461
Шонкин-Саг, лакколит 430	Эпстатит 68, 86, 235
Шрейберзит 112—114, 132	Эпидот 219
	Эссексит 77
Щелочные базальты 429	Южно-Калифорнийский батолит 440
— полевые шпаты 62	
— породы 428	

Предисловие. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	5
1. Энергетические основы. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	7
2. Равновесия минеральных систем. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	27
3. Кинетика минеральных систем. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	54
4. Классификация горных пород. Перевод П. П. Смолина . . . . .	75
5. Химические и петрогенетические процессы в космическом пространстве. Перевод П. П. Смолина . . . . .	90
6. Метеориты. Перевод П. П. Смолина . . . . .	107
7. Планеты земной группы. Перевод П. П. Смолина . . . . .	148
8. Метаморфизм и его механизмы. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	177
9. Метаморфические минералы. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	215
10. Минеральные фации метаморфических пород. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	249
11. Экспериментальное и теоретическое исследование метаморфических систем. Перевод М. А. Богомолова . . . . .	271
12. Свойства, происхождение и обстановка развития магм. Перевод П. П. Смолина . . . . .	333
13. Дифференциация и кристаллизация магм. Перевод П. П. Смолина . . . . .	354
14. Физико-химические особенности и способы формирования магматических плутонов. Перевод П. П. Смолина . . . . .	389
15. Вулканизм и вулканические флюиды. Перевод П. П. Смолина . . . . .	443
Список литературы . . . . .	481
Именной указатель . . . . .	507
Предметный указатель . . . . .	511



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».

„НАУКИ О ЗЕМЛЕ“ ИБ № 1783

Р. Мюллер, С. Саксена

ХИМИЧЕСКАЯ  
ПЕТРОЛОГИЯ

Ст. научный редактор М. Е. Яковенко  
Научный редактор В. И. Чернышова  
Мл. научные редакторы Т. С. Егорова и А. В. Швыряева  
Художник С. А. Бычков  
Художественный редактор Б. Н. Юдкин  
Технический редактор Л. П. Чуркина  
Корректор А. Я. Шехтер

Сдано в набор 24.06.80.  
Подписано к печати 16.10.80.  
Формат 70×108<sup>1/16</sup>.  
Бумага типографская № 1.  
Гарнитура обыкновенная. Печать высокая.  
Объем 16,25 бум. л. Усл. печ. л. 45,50.  
Уч.-изд. л. 44,16. Изд. № 5 0246.  
Тираж 3100 экз. Зак. 0889. Цена 7 р. 10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ордена Трудового Красного Знамени  
Московская типография № 7 «Искра революции»  
Союзполиграфпрома Государственного Комитета СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва 103001. Трехпрудный пер., 9.



ИЗДАТЕЛЬСТВО "МИР"  
ВЫПУСКАЕТ в 1981 ГОДУ

*Вуд Б., Фрейзер Д.* Основы термодинамики  
для геологов. Пер. с англ., 10 л.

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

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