

**М. Н. ГОДЛЕВСКИЙ**

**МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ДИАГРАММ**

**НЕДРА · 1965**

Т 440/11

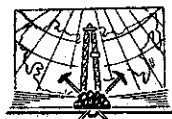
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОРНОРАЗВЕДОЧНЫЙ  
ИНСТИТУТ (ЦНИГРИ)

---

М. Н. ГОДЛЕВСКИЙ

# МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НЕДРА“

Москва 1965

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение . . . . .	3
Глава I. Основные теоретические сведения . . . . .	5
Глава II. $P$ — $T$ -диаграммы . . . . .	28
Глава III. Диаграммы химических потенциалов . . . . .	49
Глава IV. Диаграммы парциального давления и $E_h$ — $pH$ -диаграммы . . . . .	66
Литература	

*Годлевский Михаил Николаевич*

МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ

Ведущий редактор издательства *С. Г. Бароянц*                      Технический редактор *В. И. Алексеева*  
 Корректор *В. П. Крымова*

Подписано к набору 12/XII 1964 г.    Подписано к печати 23/I-65 г.    Формат 60×90<sup>1/16</sup>.    Печ. л. 5,5.  
 Уч.-изд. л. 5,8. Т-01756. Тираж 2000 экз. Зак. № 2162/8410-2. Цена 29 к. Индекс 3-4-1

Издательство „Недра“. Москва, Центр, ул. Кирова, 24

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома Государственного комитета  
 Совета Министров СССР по печати, Ленинград, ул. Салтыкова-Щедрина, 54

---

---

*«При изучении наук  
примеры не менее поучительны,  
нежели правила».*

НЬЮТОН

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на существование классических руководств по минеральным равновесиям, принадлежащих перу таких ученых, как П. Ниггли, Н. С. Курнаков, А. И. Заварицкий, Ф. А. Скрейнмакерс, Д. С. Коржинский, Р. Гаррелс, В. А. Николаев, В. С. Соболев и др., автор счел целесообразным составить практическое руководство, чтобы студент или начинающий исследователь мог получить необходимые сведения о том, как читать, рассчитывать и строить физико-химические диаграммы.

В настоящем руководстве последовательно, на конкретных примерах, излагаются все операции построения физико-химических диаграмм по термодинамическим данным.

При этом здесь рассматривается построение лишь таких диаграмм, которые отображают зависимость состояния термодинамической системы от двух каких-либо интенсивных параметров. Эти диаграммы просты, наглядны и наиболее часто применяются на практике.

Преимуществом их является то, что они двухмерны независимо от числа компонентов; лишь некоторые диаграммы с участием  $E_H$  и  $pH$  трехмерны.

Объем математических знаний, необходимых для понимания курса, невелик и ограничивается начальными сведениями из дифференциального и интегрального исчисления.

Примеры подобраны наиболее элементарные, чтобы не осложнять изложение трудностью понимания самих разбираемых систем. Многие из них заимствованы из классических руководств П. Ниггли (1946), Д. С. Коржинского (1957), Р. Гаррелса (1962), а также из статей А. А. Маракушева (1960, 1963).

Одна и та же система  $Fe-O-S$  намеренно разбирается в нескольких местах, чтобы можно было сравнить получившиеся диаграммы и оценить достоинства и недостатки каждой из них. Для

этой системы рассмотрены количественные диаграммы парциальных давлений  $P_{O_2}-P_{S_2}$  и  $Eh-pH-P_{S_2}$  для стандартных условий и качественные диаграммы химических потенциалов  $\mu_O-\mu_S$  и  $Eh-pH-Ig a_{S_2}$  для любых заданных температур. Здесь особенно наглядно проявляется трудность перехода при расчетах от стандартных условий к условиям высоких температур и давлений.

Расчеты, приводимые в тексте, слишком детальны для тех простых систем, которые здесь разбираются. Однако они пригодятся читателям при разборе более сложных систем из геологической практики.

Автор надеется, что составленное им руководство послужит делу популяризации физико-химических знаний среди геологов.

---

## ГЛАВА I

### ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### § 1. Обратимые и необратимые процессы

*Обратимым* термодинамическим процессом называется процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. Необходимым и достаточным условием обратимости термодинамического процесса является его равновесность.

*Необратимым* термодинамическим процессом называется процесс, не допускающий возможности возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. *Все природные процессы необратимы и неравновесны.*

Всякий необратимый процесс в одном направлении (прямом) протекает самопроизвольно, а для осуществления его в обратном направлении так, чтобы система вернулась в первоначальное состояние, требуется компенсирующий процесс во внешних телах, в результате которого состояния этих тел оказываются отличными от первоначальных. Например, процесс выравнивания температур двух соприкасающихся различно нагретых тел идет самопроизвольно, т. е. не связан с необходимостью одновременного существования каких-либо процессов в других (внешних) телах. Однако для осуществления обратного процесса увеличения разности температур тел до первоначальной нужны компенсирующие процессы во внешних телах, обуславливающие, например, работу холодильной машины.

Необратимые процессы в силу их неравновесности нельзя изображать на термодинамических диаграммах. Однако необратимый процесс может быть заменен сколь угодно близкими ему равновесными состояниями, которые могут быть представлены на любой термодинамической диаграмме. Таким образом, удается условно изображать графически необратимые природные процессы.

## § 2. Основные законы термодинамики

Законы термодинамики являются основой для расчета физико-химических диаграмм.

*Первый закон термодинамики — закон сохранения энергии.* Этот закон имеет много формулировок; для наших целей наиболее удобна следующая:

$$dQ = dU + PdV, \quad (2.1)$$

где  $dQ$  — бесконечно малое количество тепла, введенное в данную систему;

$dU$  — бесконечно малое приращение внутренней энергии;  
 $PdV$  — бесконечно малая работа, совершенная при этом системой ( $P$  — давление,  $dV$  — приращение объема).

*Второй закон термодинамики — закон энтропии.*

$$dQ \leq TdS, \quad (2.2)$$

где  $dS$  — бесконечно малое увеличение энтропии;  
 $T$  — абсолютная температура.

Второй закон термодинамики является вероятностным и эквивалентен утверждению о невозможности убывания энтропии в изолированной системе. Этому закону можно дать статистическое истолкование с помощью формулы Больцмана:

$$S = K \ln P + \text{const}, \quad (2.3)$$

где  $K$  — постоянная Больцмана;

$P$  — термодинамическая вероятность состояния.

Из определения  $P$  (которого мы здесь не можем касаться) следует, что  $P \gg 1$ . Согласно формуле Больцмана термодинамическая вероятность состояния изолированной системы при всех происходящих в ней процессах не может убывать. В случае обратимого процесса  $\Delta P = 0$ ,  $P = \text{const}$ . В случае необратимого процесса  $\Delta P > 0$  и  $P$  возрастает. Таким образом, необратимым является такой процесс, который переводит систему из менее вероятного состояния в более вероятное.

Следовательно, геологические процессы протекают в таком направлении, что они стремятся перевести природные системы в наиболее вероятное состояние. Второе начало термодинамики (вместе с первым) образует ту основу, на которой покоятся все дальнейшие построения и уравнения термодинамики, и поскольку оно имеет вероятностный характер, вероятностны и последние.

*Третий закон термодинамики — тепловой закон* (теорема Нернста).

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} = 0; \quad (2.4)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0, \quad (2.5)$$

где  $\Delta H$  — приращение энтальпии;  
 $\Delta Z$  — приращение изобарно-изотермного потенциала;  
 $\Delta C_p$  — приращение изобарной теплоемкости;  
 $\Delta S$  — приращение энтропии;  
 $T$  — абсолютная температура.

Третий закон относится только к конденсированным системам. Одна из формулировок III закона следующая: *процесс в конденсированной системе при абсолютном нуле или вблизи него протекает без изменения энтропии, или при абсолютном нуле энтропия чистого кристаллического вещества равна нулю.* Таким образом, для конденсированных систем возможно вычисление абсолютных значений энтропии.

Интегрируя при давлении  $P = \text{const}$ , получаем:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (2.6)$$

Следовательно, для вычисления абсолютного значения энтропии достаточно знать, как  $C_p$  изменяется в зависимости от температуры, и нет надобности знать, как она зависит от давления.

### § 3. Термодинамические системы

Та часть пространства, которая мысленно выделяется нами в качестве объекта термодинамического изучения, называется *системой*, все же остальное пространство носит название *окружающей* или *внешней среды*. Конкретные геометрические границы устанавливаются для системы совершенно условно, именно так, чтобы они были наиболее подходящими для решения данной задачи.

В некоторых случаях включают в систему все части пространства, в которых протекают рассматриваемые процессы; тогда систему называют *изолированной*. Изолированная система как бы отделена от окружающего пространства жесткой, не допускающей изменения объема, и непроницаемой для потоков тепла и веществ оболочкой. В других случаях целесообразно провести деление таким образом, чтобы система взаимодействовала со средой.

Так, если система может изменять объем и обмениваться с окружающей средой теплом, но не может обмениваться веществом, то она называется *закрытой*. Система называется *открытой*, если она может обмениваться с окружающей средой также и веществом.

Кроме деления систем по характеру их взаимоотношения с внешней средой, системы делятся по набору факторов равновесия. Если факторами равновесия в системе являются параметры, характеризующие только термическое и механическое состояния, или также и химические свойства, то такие системы называются



*простыми* или *каноническими*. Если же, кроме упомянутых параметров, следует учитывать влияние гравитационного поля, или поверхностного натяжения, или же еще какого-либо вида энергии, то система называется *сложной*.

Системы, состоящие из одних твердых и жидких фаз и лишенные газовой фазы, называются *конденсированными*. Состояние системы называется *стационарным*, если оно не изменяется во времени. Стационарное состояние системы называется *равновесным*, если его неизменность во времени не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса. Но даже, если такой внешний процесс существует (например, нагревание извне), то в силу стационарности системы температура в каждой точке системы имеет одинаковую величину, неизменяющуюся во времени (но от точки к точке температура может изменяться). Поэтому можно мысленно разбить всю систему на достаточно малые элементарные ячейки, так, чтобы в пределах каждой такой ячейки можно было считать систему равновесной. Тогда система, неравновесная в целом, будет равновесна в каждом отдельно взятом элементарном участке. Такие системы называются *локальными*.

#### § 4. Параметры системы

Величины, при помощи которых может быть описано состояние системы, называются ее *параметрами*. Параметры можно разделить на *экстенсивные* и *интенсивные*.

*Экстенсивными* называются параметры, величина которых зависит от размеров системы. Они возрастают пропорционально увеличению массы системы. Таковы вес, объем, поверхность, энтропия, энтальпия и прочее. В уравнениях термодинамики часто используют значения экстенсивных величин, отнесенные либо к единице массы системы, либо к одному молю.

Среди экстенсивных параметров наибольший интерес привлекает *энтропия* ( $S$ ), которая в более широком понимании представляет собой некоторую вероятностную функцию состояния системы, но для наших целей достаточно определить энтропию как *приведенное* (т. е. отнесенное к определенной температуре) *количество теплоты*.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (4.1)$$

где  $Q$  — количество полученной теплоты;

$T$  — абсолютная температура в момент получения или отдачи данной порции теплоты.

По знаку изменения энтропии системы в обратимом процессе можно судить о направлении теплообмена: при нагревании системы  $dS > 0$ , а при охлаждении  $dS < 0$ . Энтропия тела может быть

определена только с точностью до константы интегрирования

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0, \quad (4.2)$$

где интегрирование производится вдоль произвольного обратимого процесса, а  $S_0$  — значение энтропии тела при  $T=0^\circ \text{K}$ , которое согласно III закону термодинамики для чистого кристаллического тела равно нулю.

*Интенсивными* называются параметры, величина которых не зависит от размеров системы. Таковы температура, давление, поверхностное натяжение, концентрация, редокспотенциал и пр. При соприкосновении систем экстенсивные параметры складываются, а интенсивные выравниваются.

Любой вид энергии может быть представлен в виде произведения двух величин, одна из которых выражает потенциал (фактор интенсивности, или интенсивный параметр), а другая выражает то, на чем данный потенциал может проявиться (фактор экстенсивности или емкости, или экстенсивный параметр). *Разность потенциалов определяет направление, в котором самопроизвольно стремится переместиться фактор емкости*

		Интенсивный параметр	×	Экстенсивный параметр
Потенциальная энергия	=	$gh$	×	$m$
Электрическая энергия	=	$E$	×	$q$
Поверхностная энергия	=	$\sigma$	×	$s$
Теплота	=	$T$	×	$S$
Работа	=	$P$	×	$V$

Здесь  $g$  — ускорение силы тяжести;  $h$  — высота;  $m$  — масса;  $E$  — электродвижущая сила;  $q$  — количество переносимого электричества;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $s$  — поверхность;  $T$  — температура;  $S$  — энтропия;  $P$  — давление;  $V$  — объем.

## § 5. Фазы системы

Однородные части системы, между которыми имеются поверхности раздела и которые хотя бы мысленно могут быть отделены друг от друга механически, называются фазами системы.

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую. Различают фазовые переходы первого и второго рода.

*Фазовым переходом первого рода* называется переход, сопровождающийся скачкообразным изменением внутренней энергии ( $U$ ) и плотности. Фазовые переходы первого рода всегда связаны с выделением или поглощением тепла, называемого *скрытой теплотой* перехода. Изобарно-изотермный потенциал  $Z$  при фазовом переходе первого рода не изменяется (см. § 13). Примерами таких

фазовых переходов служат испарение, плавление, сублимация, переходы твердых тел из одной кристаллической модификации в другую.

*Фазовым переходом второго рода* называется переход, при котором отсутствует скачкообразное изменение внутренней энергии и плотности. Теплота фазового перехода второго рода равна нулю. Фазовый переход второго рода сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости и термодинамических коэффициентов сжатия и расширения. Примерами фазовых переходов второго рода в минералогии являются переходы в точке Кюри ферромагнитных веществ в парамагнитные.

Однофазная система называется *гомогенной*, все остальные системы — *гетерогенными*.

## § 6. Компоненты системы

Одним из наиболее важных и сложных термодинамических понятий является понятие о компонентах системы. Поскольку в дальнейшем изложении будет широко использовано правило фаз, удобнее всего пользоваться следующим определением: *независимыми компонентами* термодинамической системы называются различные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз системы, включая и фазы переменного состава. В зависимости от числа компонентов различают системы *однокомпонентные* или *унарные*, *двойные* или *бинарные*, *тройные* и т. д.

Вопрос о числе и характере независимых компонентов системы будет осуждаться при дальнейшем изложении в каждом конкретном случае. Для целей парагенетического анализа Д. С. Коржинский (1957) предлагает применять следующую классификацию компонентов для открытых систем.

А. Вполне подвижные компоненты (в. п. к.).

Компоненты, химические потенциалы которых (или концентрации в одной из фаз) являются факторами состояния, т. е. независимыми параметрами системы.

1. В. п. к. с постоянными потенциалами.

2. Виртуальные в. п. к.

В. Инертные компоненты (и. к.).

Компоненты, массы которых являются факторами состояния системы.

1. Компоненты примеси.

Содержание их в силу незначительности не вызывает появления новых минеральных фаз.

2. Изоморфные компоненты.

3. Обособленные компоненты.

Выделяются в чистом виде или в соединении с вполне подвижными компонентами в виде одного особого минерала и не входят в состав остальных минералов.

4. Избыточные компоненты.

Представляют существенную составную часть нескольких минералов и присутствуют во всех парагенезисах данной группы в избытке, в виде общего для всей группы парагенезисов минерала, сложенного данным компонентом (одним или в соединении с вполне подвижными компонентами).

#### 5. Виртуальные и.к.

Все остальные компоненты инертные, соотношение между которыми определяет разнообразие минерального состава данной группы парагенезисов.

Понятие о подвижности компонентов возникло в связи с изучением метаморфических реакций. Метаморфические системы закрыты, по существу, лишь для некоторых компонентов, но открыты для других, прежде всего для воды и двуокиси углерода. Основываясь на этом факте, Д. С. Коржинский (1957) при применении минералогического правила фаз к метаморфическим породам провел разграничение между инертными и вполне подвижными компонентами. Если компоненты, подобно  $H_2O$ ,  $CO_2$  или  $H_2S$ , свободно проникают в систему и покидают ее, то, по-видимому, их химический потенциал определяется факторами, лежащими вне системы (например, условиями в магме, выделяющей летучие компоненты). Следовательно, они не могут рассматриваться как переменные, определяющиеся внутренними условиями системы. Вполне подвижное состояние компонента означает, что его химический потенциал имеет значение, не зависящее от химических потенциалов других компонентов в системе.

Легколетучие вещества, такие как  $H_2O$ ,  $CO_2$  или  $H_2S$ , в большинстве случаев являются в природных системах вполне подвижными компонентами, хотя в редких, единичных случаях они могут вести себя как инертные. Вообще, почти все элементы или их соединения в зависимости от термодинамических условий встречаются и как подвижные, и как инертные компоненты. Это относится к таким соединениям, как щелочи, окислы железа и щелочноземельных металлов, глинозем, кремнезем, окись титана и т. д. Одним из признаков инертности компонента является неизменность его содержания в твердых фазах при химических реакциях.

По определению Д. С. Коржинского (1957) «С каждым вполне подвижным компонентом связан один интенсивный фактор равновесия системы, именно или химический потенциал, или парциальное давление пара, или концентрация этого компонента в одной из фаз системы. С каждым инертным компонентом связан один экстенсивный фактор равновесия, именно масса или мольные количества этого компонента». В закрытых системах все компоненты являются инертными, в.п.к. отсутствуют.

Для закрытых систем можно выделить компоненты, которые до известной степени играют роль в.п.к., — это избыточные компоненты, так как для всех допускаемых состояний системы их химические потенциалы неизменны.

Примеры систем с в.п.к. приводятся в гл. II (§ 25) и III.

## § 7. Степени свободы системы

Термодинамическими *степенями свободы* системы называются интенсивные параметры системы, находящейся в равновесии, которым можно придавать произвольное значение в том интервале, в котором число фаз не изменяется.

В зависимости от числа термодинамических степеней свободы различают *нонвариантные* системы ( $n=0$ ), *моновариантные* ( $n=1$ ), *дивариантные* ( $n=2$ ) и т. д.

## § 8. Правило фаз Гиббса

Числа компонентов, фаз и степеней свободы термодинамических систем связаны между собой соотношением Гиббса: число  $n$  термодинамических степеней свободы простой равновесной системы, состоящей из  $\phi$  фаз и  $k$  компонентов, равно

$$n = k + 2 - \phi. \quad (8.1)$$

Так как  $n \geq 0$ , число сосуществующих фаз системы удовлетворяет неравенству:

$$\phi \leq k + 2. \quad (8.2)$$

Вывод правила фаз имеется во всех учебниках по физической химии и поэтому здесь не приводится. Поскольку компоненты открытой физико-химической системы делятся в природных процессах на вполне подвижные и инертные, правило фаз можно переписать следующим образом (Коржинский, 1957):

$$n = k_i + k_m + 2 - \phi, \quad (8.3)$$

где  $k_i$  — число инертных компонентов;

$k_m$  — число вполне подвижных компонентов.

С другой стороны, в число степеней свободы  $n$  будут входить интенсивные факторы равновесия, задаваемые извне, которые мы будем называть *внешними условиями* —  $f_{in}$ , и *внутренние* степени свободы —  $n_{внут}$ , т. е. число интенсивных параметров, которые могли бы взаимно независимо изменяться при постоянных внешних условиях, если бы система не была ограничена определенным составом инертных компонентов

$$n = f_{in} + n_{внут}; \quad (8.4)$$

следовательно, уравнение (8.3) можно переписать так:

$$n = f_{in} + n_{внут} = k_i + k_m + 2 - \phi, \quad (8.5)$$

но в число внешних условий  $f_{in}$  входят, помимо химических потенциалов в. п. к. (или их парциальных давлений, или концентраций в одной из фаз), число которых равно числу в. п. к. —  $k_m$ , обязательно еще два фактора равновесия ( $T$  и  $P$ ,  $T$  и  $V$ ,  $S$  и  $V$  или  $P$  и  $S$ ), поэтому

$$f_{in} = k_m + 2; \quad (8.6)$$

отсюда, подставляя значение  $f_{in}$  из уравнения (8.6) в уравнение (8.5), получаем

$$n_{\text{внут}} = k_i - \phi \quad (8.7)$$

(или  $n_{P, T, \mu_m} = k_i - \phi$ ,  $n_{T, V, \mu_m} = k_i + 1 - \phi$  и т. д.), т. е. в открытых системах при произвольных постоянных внешних условиях число степеней свободы равно числу инертных компонентов минус число фаз, независимо от числа вполне подвижных компонентов (по Д. С. Коржинскому).

Так как  $n_{\text{внут}} \geq 0$ , то

$$\phi \leq k_i, \quad (8.8)$$

т. е. максимальное число минералов в равновесной системе метаморфического типа равно (или на единицу больше) числу инертных компонентов (минералогическое правило фаз Д. С. Коржинского).

Это правило является уточнением минералогического правила фаз В. М. Гольдшмидта:  $\phi \leq k$ .

## § 9. Химические потенциалы

Прежде чем перейти к рассмотрению характеристических функций, имеющих для нашего изложения кардинальное значение, познакомимся вкратце с понятием о химическом потенциале\*.

Всякое чистое вещество обладает основным термодинамическим свойством — свободной энергией. Величина свободной энергии прямо пропорциональна количеству вещества.

Обозначим свободную энергию (изобарно-изотермный потенциал)  $a$  молей данного чистого вещества  $A$  через  $Z_a$ . Тогда свободная энергия на моль, называемая также химическим потенциалом  $\mu$ , будет равна

$$\mu_a = \frac{Z_a}{a}, \quad (9.1)$$

откуда

$$Z_a = a\mu_a. \quad (9.2)$$

Для смеси веществ  $A$  и  $B$

$$Z = a\mu_a + b\mu_b. \quad (9.3)$$

Мольный изобарно-изотермный потенциал смеси  $\zeta$  равен

$$\zeta = \frac{Z}{a+b} = \frac{a}{a+b}\mu_a + \frac{b}{a+b}\mu_b. \quad (9.4)$$

Химический потенциал чистого идеального газа может быть выражен уравнением (Льюис, Рендалл, 1936)

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P, \quad (9.5)$$

\* Д. В. Гиббс (1950), а также Ван-дер-Ваальс (1936) химический потенциал называют термодинамическим потенциалом.

где  $\mu^{\circ}$  — значение химического потенциала в начальном (стандартном) состоянии;

$R$  — газовая постоянная;

$P$  — давление.

В истинности этого выражения нетрудно убедиться, дифференцируя его при  $T = \text{const}$ :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P},$$

но так как  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$ , то

$$V = \frac{RT}{P},$$

что представляет собой формулу закона идеальных газов. В смеси идеальных газов каждый газ будет обладать парциальным давлением  $p_i$ , причем

$$p_i = P n_i, \quad (9.6)$$

где  $P$  — общее давление;

$n_i$  — мольная доля компонента  $i$ .

Химический потенциал компонента  $i$  в этой газовой смеси выражается равенством

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i. \quad (9.7)$$

Так как при равновесии химический потенциал любого компонента один и тот же во всех фазах, в которых он присутствует (см. § 14), то *парциальное давление паров любого компонента в газовой фазе можно считать мерой его химического потенциала в твердых или жидких фазах, находящихся в равновесии с газом.*

Для реальных газов можно написать

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i, \quad (9.8)$$

где  $f_i$  — *фугитивность (летучесть или активное давление)*;

$$f_i = \gamma'_i p_i, \quad (9.9)$$

где  $\gamma'_i$  — коэффициент фугитивности. Для конденсированных фаз — твердых и жидких идеальных растворов можно написать

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln n_i, \quad (9.10)$$

где  $n_i$  — мольная доля компонента  $i$ ;

$\mu_i^{\circ}$  — химический потенциал чистого компонента ( $n_i = 1$ ).

Для реальных растворов

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (9.11)$$

где  $a_i$  — активность компонента  $i$ , равная

$$a_i = \gamma_i n_i, \quad (9.12)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности.

Пользуясь уравнением состояния идеального газа  $PV=RT$ , можно выразить *парциальное давление* какого-либо компонента через его концентрацию.

Концентрация  $C_i$  компонента  $i$  системы равна его мольной доле  $n_i$ , деленной на объем системы  $V$  (в л), т. е.

$$C_i = \frac{n_i}{V} \text{ (моль/л);}$$

с другой стороны, общее давление  $P$  равно

$$P = \frac{p_i}{n_i}.$$

Следовательно,

$$\frac{p_i}{n_i} V = RT$$

или

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT,$$

т. е.

$$p_i = C_i RT. \quad (9.13)$$

Это уравнение показывает, что для идеальных систем *парциальное давление компонента  $i$  возрастает пропорционально его концентрации в газовой смеси (или в растворе) и абсолютной температуре.*

При давлении до нескольких атмосфер и  $25^\circ\text{C}$  активность газа численно равна парциальному давлению газа, вычисленному по его молярной доле:

$$a_{\text{газ}} = p_i. \quad (9.14)$$

Активность твердых веществ и чистых жидкостей равна единице.

## § 10. Характеристические функции (термодинамические потенциалы)

*Характеристической функцией* называется функция состояния системы, посредством которой, а также ее производных, могут быть выражены термодинамические свойства системы в явной форме. В зависимости от выбора независимых переменных вид характеристической функции изменяется. Например, при независимых переменных  $S$  и  $V$  характеристической функцией является внутренняя энергия  $U$ ; при независимых переменных  $U$  и  $V$  — энтропия  $S$  и т. д.

Мы рассмотрим, следующие характеристические функции:

изохорно-изоэнтروпийный потенциал  $U = f(V, S)$ ;

изобарно-изоэнтروпийный потенциал  $H = f(P, S)$ ;

изохорно-изотермный потенциал  $F = f(V, T)$ ;

изобарно-изотермный потенциал  $Z = f(P, T)$ .



Каждая из этих функций убывает при всех необратимых процессах и сохраняет минимальную величину при всех обратимых процессах, идущих при постоянных факторах состояния, т. е. эти функции являются *термодинамическими потенциалами*.

Независимые переменные, функциями которых являются выбранные нами термодинамические потенциалы, относятся либо к интенсивным ( $T$  и  $P$ ), либо к экстенсивным ( $S$  и  $V$ ) параметрам, причем в каждую пару параметров входит один термический ( $T$  или  $S$ ) и один механический ( $P$  или  $V$ ) параметр.

Для мнемонического запоминания характеристических функций можно привести схему, на которой показаны взаимоотношения между аргументами и функциями (рис. 1).

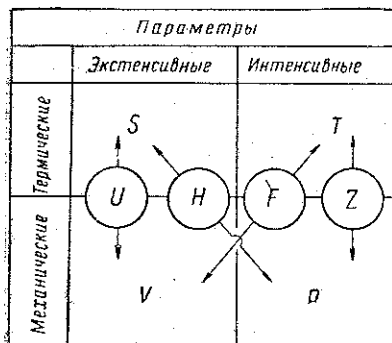


Рис. 1. Взаимоотношение между характеристическими функциями  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $Z$  и их аргументами

Характеристические функции могут быть выведены из основных законов термодинамики. Для вывода следует воспользоваться основным дифференциальным уравнением, связывающим параметры состояния. В следующем параграфе дается вывод этого уравнения.

## § 11. Основное уравнение, связывающее параметры состояния

Независимость изменения какого-либо свойства системы от характера протекающего процесса означает, что бесконечно малое изменение свойства является полным дифференциалом. Поэтому, если  $z$  является каким-либо свойством системы, определяемым двумя другими свойствами  $x$  и  $y$ , т. е. если  $z=f(x, y)$ , то выражение

$$dz = Mdx + Ndy, \quad (11.1)$$

в котором  $M$  и  $N$  также функции  $x$  и  $y$ , является полным дифференциалом. Это означает, что

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (11.2)$$

Сравнивая уравнения (11.1) и (11.2), видим, что

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ и } N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x; \quad (11.3)$$

беря частные производные от  $M$  по  $y$  и от  $N$  по  $x$ , получим

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \text{ и } \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}; \quad (11.4)$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (11.5)$$

Если в уравнении (11.1)  $M$  и  $N$  не удовлетворяют условию (11.5), то  $dz$  не является полным дифференциалом. В этом случае рассматриваемый двучлен является просто некоторой бесконечно малой величиной; другими словами,  $z$  не является функцией состояния.

## § 12. Вывод функции $U$ из уравнений первого и второго начал термодинамики

В качестве иллюстрации вывода термодинамических функций приведем вывод изохорно-изоэнтروпийного потенциала  $U$

$$U = f(V, S).$$

Как и для всякой другой функции состояния, дифференциал функции  $U$  является полным и, следовательно, может быть представлен как сумма частных дифференциалов по независимым переменным, согласно уравнению (11.2):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS. \quad (12.1)$$

Воспользовавшись уравнением (2.1) первого начала термодинамики

$$dQ = dU + PdV$$

и уравнением (2.2) второго начала термодинамики

$$dQ = TdS,$$

получаем

$$TdS = dU + PdV,$$

откуда

$$dU = TdS - PdV, \quad (12.2)$$

т. е. получаем уравнение, подобное (11.1), где  $M = -P$ , а  $N = T$ . Сравнивая уравнения (12.1) и (12.2), видим, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (12.3)$$

Таким образом, зная  $U = f(V, S)$ , легко получаем значение недостающих для характеристики системы переменных  $T$  и  $P$ . При этом из последних равенств следует, что температура является мерой возрастания внутренней энергии системы с увеличением энтропии при постоянном объеме, а давление — мерой убыли внутренней энергии с увеличением объема при постоянном значении энтропии.

## § 13. Таблица характеристических функций

В табл. 1 приведены расчетные формулы функций  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $Z$  для закрытых и открытых систем (индексами с буквой  $o$  внизу, например  $U_o$  и т. д., обозначены потенциалы для систем с в. п. к.).

Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Простые изолированные системы	Простые закрытые системы	Открытые системы	Открытые системы с вполне подвижными компонентами („системы Коржинского“)
$U = \text{const}$	$U = f(V, S)$ $U = H - PV$ $U = F + TS$  $U = Z + TS - PV$	$U = f(V, S, n_a, \dots, n_k)$ $U = H - PV$ $U = F + TS$  $U = TS - PV + Z + \sum_a \mu_a n_a$	$U = f(V, S, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k)$ $U_0 = H_0 - PV$ $U_0 = F_0 + TS$  $U_0 = U - \sum_f \mu_f n_f = TS - PV + \sum_a \mu_a n_a + \sum_a \mu_a n_a = TS - PV + Z_0$  $dU_0 = TdS - PdV + \sum_a \mu_a dn_a - \sum_f n_f d\mu_f - dQ$
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P;$  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} = \mu_i$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P;$  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} = \mu_i; \left(\frac{\partial U}{\partial \mu_j}\right)_{V, S, n_j} = n_j$	$\left(\frac{\partial U_0}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T; \left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P;$  $\left(\frac{\partial U_0}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} = \mu_i; \left(\frac{\partial U_0}{\partial \mu_j}\right)_{V, S, n_j} = n_j$

Изохорно-изобарный потенциал (внутренняя энергия при постоянном объеме)  $U$  (обозначается также  $E, \epsilon$ )

(энтальпия, теплосодержание, внутренняя энергия при постоянном давлении)

$H$  (обозначается также  $J, W, \chi$ )

$H = \text{const}$	$H = f(P, S)$ $H = U + PV$ $H = F + TS + PV$	$H = f(P, S, n_a \dots n_e, \mu_f \dots \mu_k)$ $H_0 = U_0 + PV$ $H_0 = F + TS + PV$
$H = Z + TS$	$H = TS + Z = TS + \sum_a^k \mu_i n_i$	$H_0 = TS + Z_0 = TS + \sum_a^e \mu_i n_i$
$dH = TdS + VdP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$	$dH = TdS + VdP + \sum_a^k \mu_i dn_i - dQ'$ $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, m} = T; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V;$ $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j} = \mu_i$	$dH = TdS + VdP + \sum_a^e \mu_i dn_i - dQ'$ $\left(\frac{\partial H_0}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T; \left(\frac{\partial H_0}{\partial P}\right)_{S, n_j} = V;$ $\left(\frac{\partial H_0}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j} = \mu_i; \left(\frac{dH_0}{d\mu_i}\right)_{P, S, n_j} = n_i$

Простые изолированные системы	Простые закрытые системы	Открытые системы	Открытые системы с вполне подвижными компонентами („системы Коржинского“)
<p><math>F = \text{const}</math></p>	<p>Простые закрытые системы</p> <p><math>F = f(V, T)</math>  <math>F = U - TS</math>  <math>F = H - TS - PV</math>  <math>F = Z - PV</math>  <math>dF = -SdT - PdV</math>  <math>\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S;</math>  <math>\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P</math></p>	<p>Открытые системы</p> <p><math>F = f(V, T, n_a \dots n_k)</math>  <math>F = U - TS</math>  <math>F = H - TS - PV</math>  <math>F = -PV + Z = -PV + \sum_a \mu_i n_i</math>  <math>dF = -SdT - PdV + \sum_a \mu_i dn_i - dQ'</math>  <math>\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P;</math>  <math>\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j} = \mu_i</math></p>	<p>Открытые системы с вполне подвижными компонентами („системы Коржинского“)</p> <p><math>F_0 = f(V, T, n_a \dots n_e, \mu_f \dots \mu_k)</math>  <math>F_0 = U_0 - TS</math>  <math>F_0 = H_0 - TS - PV</math>  <math>F_0 = -PV + Z_0 = -PV + \sum_a \mu_i n_i</math>  <math>dF_0 = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i - \sum_j n_j d\mu_j - dQ'</math>  <math>\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S; \left(\frac{\partial F_0}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P;</math>  <math>\left(\frac{\partial F_0}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j} = \mu_i; \left(\frac{\partial F_0}{\partial \mu_j}\right)_{V, T, n_j} = n_j</math></p>

*Изохорно-изотермный потенциал*  
 при постоянном объеме, свободная энергия Гельмгольца)  
*F* (обозначается также *A*,  $\psi$ )

Изобарно-изотермный потенциал

(свободная энергия при постоянном давлении, свободная энергия Гиббса)

Z (обозначается также G, F, Φ, Ξ)

$Z = f(P, T)$	$Z = f(P, T, n_a, \dots, n_k)$	$Z_0 = f(P, T, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k)$
$Z = H - TS$ $Z = U - TS + PV$ $Z = F + PV$	$Z = H - TS$ $Z = U - TS + PV$ $Z = F + PV$	$Z_0 = H_0 - TS$ $Z_0 = U_0 - TS + PV$ $Z_0 = F_0 + PV$
$dZ = -SdT + VdP$	$dZ = -SdT + VdP + \sum_a^k \mu_i dn_i - dQ'$	$dZ_0 = -SdT + VdP + \sum_a^e \mu_i dn_i -$ $- \sum_f^k n_j d\mu_f - dQ'$
$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S; \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S; \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V;$	$\left(\frac{\partial Z_0}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S; \left(\frac{\partial Z_0}{\partial P}\right)_{T, n_i} = -V;$
	$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T_j} = \mu_i$	$\left(\frac{\partial Z_0}{\partial n_i}\right)_{P, T_j} = -\mu_i; \left(\frac{\partial Z_0}{\partial \mu_f}\right)_{P, T_j} = n_f$

Простой метаморфизм

Для закрытых систем независимыми переменными будут лишь термические и динамические параметры ( $T$ ,  $S$ ,  $P$  и  $V$ ), так как массы химических компонентов в закрытых системах неизменны.

Для открытых систем с одними инертными компонентами в качестве независимых переменных рассматриваются также их молярные количества  $n_a \dots n_k$ . Наконец, для открытых систем с вполне подвижными компонентами в качестве независимых переменных фигурируют их химические потенциалы  $\mu_f \dots \mu_k$ .

Соотношение между основными термодинамическими функциями может быть иллюстрировано рис. 2. Для мнемонического

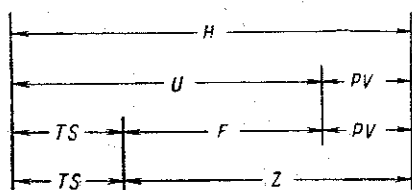


Рис. 2. Связь между основными термодинамическими функциями

запоминания указанных соотношений этот рисунок исключительно удобен. Из чертежа сразу видно, алгебраической суммой каких величин является та или иная характеристическая функция.

Из уравнения (9.3) следует, что изобарно-изотермный потенциал равен сумме произведений

химических потенциалов на число молей компонентов:

$$Z = \sum_a^k \mu_i n_i.$$

В табл. 1 для открытых систем такая подстановка произведена всюду. Сделаем несколько замечаний к этой таблице.

Из выражения для изохорно-изотермного потенциала  $F = U - TS$  следует, что при постоянной температуре и постоянном объеме в работу не может перейти вся внутренняя энергия  $U$ . В работу превращается только та ее часть, которая называется свободной энергией  $F$ . Таким образом, свободной энергией ( $F$ ) называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу при постоянной температуре. Эта работа называется полезной и, если процесс протекает обратимо, является максимальной. Величина этой полезной максимальной работы не включает в себя работу изменения объема, поскольку объем системы постоянен. В выражении для свободной энергии ( $Z$ )  $Z = U - TS + PV$  включена и работа по изменению объема. Поэтому  $F = Z - PV$ .

Поскольку рассматриваемые процессы протекают при постоянной температуре, понижение потенциальной энергии системы за счет необратимых процессов теплообмена становится невозможным. Но вместе с тем становится возможным изменение члена  $TS$  за счет обратимых процессов теплообмена с внешней средой при постоянной температуре (например, плавление или затвердевание при постоянной температуре). Выражение  $TS$  носит название *связанной* или *бесполезной* энергии. Чем больше энтропия системы,

тем большее ее связанная энергия, поскольку энтропия представляет собой связанную энергию, приходящуюся на  $1^\circ$ .

Для систем с в. п. к.  $f \dots k$  Д. С. Коржинский (1957) допускает, что «...химические потенциалы этих компонентов выравнены во всех частях системы и задаются их потенциалами во внешней среде. Тем самым необратимое изменение химической энергии  $\mu_f n_f + \dots + \mu_k n_k$  этих компонентов становится невозможным, но вместе с тем становится возможным обратимое изменение этой энергии за счет изменения содержания этих компонентов при постоянстве их потенциалов».

Член  $dQ'$  находится в выражениях всех потенциалов. Следовательно, для всех необратимых процессов ( $dQ' > 0$ ) при постоянных величинах соответствующих факторов равновесия каждый потенциал убывает, а при обратимых процессах ( $dQ' = 0$ ) он достигает минимума. Убыль потенциала данной системы (при постоянстве факторов ее состояния) равна максимальной работе, произведенной системой над внешней средой.

На основании табл. 1 можно также сопоставить выражения для химического потенциала  $i$ -го компонента через частные производные характеристических функций. Примем без доказательства, что при постоянных массах компонентов

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T}.$$

#### § 14. Общие условия термодинамического равновесия систем

В зависимости от характера изоляции системы условия ее термодинамического равновесия выражаются следующими способами.

*Закрытая изохорно-изоэнтروпийная система*

$$U = f(V, S); \quad dU = TdS - PdV. \quad (14.1)$$

Если  $U = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , то  $dU = 0$  и  $dV = 0$ , и из уравнения (14.1) следует, что  $TdS = 0$ . Так как кроме точки абсолютного нуля  $T > 0$ , то  $dS = 0$  и  $S_{U, V} = S_{\text{макс}}$ .

Если же положить  $S = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , то  $dS = 0$  и  $dV = 0$  и из уравнения (14.1) будет следовать  $dU = 0$  и  $U_{S, V} = U_{\text{мин}}$ . При этом согласно теореме Гиббса, если  $U_{S, V} = \text{мин}$ , то  $S_{U, V} = \text{макс}$ , и каждое из этих условий может служить критерием достижения равновесного состояния.

Следует оговорить, что это возможно только в том случае, если соответствующие интенсивные параметры равны во всех частях системы, т. е. если система подчиняется уравнениям:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^m;$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^m;$$

$$\mu_a^1 = \mu_a^2 = \dots = \mu_a^m;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^m,$$

где  $1, 2 \dots m$  — фазы системы.



*Закрытая изобарно-изоэнтروпийная система*

$$H = f(P, S); \quad dH = TdS + VdP. \quad (14.2)$$

Если  $S = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , то  $dS = 0$  и  $dP = 0$  и, следовательно,  $dH = 0$  и  $H_{S, P} = H_{\text{мин}}$ .

*Закрытая изохорно-изотермная система*

$$F = f(V, T), \quad dF = -SdT - PdV. \quad (14.3)$$

Если  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , то  $dT = 0$  и  $dV = 0$  и, следовательно,  $dF = 0$  и  $F_{T, V} = \text{мин}$ .

*Закрытая изобарно-изотермная система*

$$Z = f(P, T); \quad dZ = VdP - SdT. \quad (14.4)$$

Если  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , то  $dT = 0$  и  $dP = 0$  и, следовательно,  $dZ = 0$  и  $Z_{P, T} = \text{мин}$ .

Из этих равенств, в частности, следует:

условие химического равновесия: в равновесной гетерогенной системе химические потенциалы любого компонента должны быть одинаковыми для всех фаз, в которых этот компонент содержится;

условие теплового равновесия: температура во всех частях равновесной системы должна быть одинаковая;

условие механического равновесия: давление во всех частях равновесной системы, на которую не действуют иные силы, кроме равномерного внешнего давления, должно быть одинаковым.

При построении физико-химических диаграмм большое значение имеет принцип смещения равновесия, носящий название *принципа Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, производится внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект внешнего воздействия ослабляется.

## § 15. Зависимость между химическим и минералогическим составами при постоянных внешних условиях

Д. С. Коржинский в своих работах установил функциональные взаимоотношения между термодинамическими факторами равновесия систем, свойственных тем или иным геологическим процессам, и минералогическим составом. Эти взаимоотношения сведены в табл. 2.

Для процессов метаморфизма с возможным небольшим изменением химического состава в числе факторов равновесия находится температура  $T$ , внешнее давление  $P$ , химические потенциалы в. п. к.  $\mu_1 \dots \mu_k$  и содержания в породе и. к.  $a \dots e$ . Исключив отсюда величины  $a \dots e$ , мы получим число внешних условий  $f_{\text{ин}}$ , которое равно числу в. п. к.  $k_m$  плюс два ( $T$  и  $P$ ).

Число внутренних степеней свободы  $n_{\text{внут}}$  равно  $k_i - \phi$ . Следовательно, для невариантного равновесия ( $n_{\text{внут}} = 0$ ) число фаз будет равно числу инертных компонентов; для моновариантных, дивариантных и прочих систем  $\phi < k_i$  (минералогическое правило фаз Д. С. Коржинского).

Таблица 2

	Метаморфизм с возможным небольшо- шим изменением химического состава	Метасоматоз	Магматический процесс
Факторы равнове- сия	$T, P$ (внешнее давление) $\mu_f \dots \mu_k$ $a, \dots e$	$T, V$ (общий объем горной породы) $\mu_f \dots \mu_k$ $a, \dots e$	$S, P$ , $\mu_f \dots \mu_k$ $a, \dots e$
Внешние условия	$T, P, \mu_f \dots \mu_k$	$T, \mu_f \dots \mu_k$	$P, \mu_f \dots \mu_k$
$f_{in}$	$k_m + 2$	$k_m + 1$	$k_m + 1$
$n_{\text{внут}}$	$= n_{P, T, \mu_m} =$ $= k_i - \phi$	$= n_{T, \mu_m} = k_i + 1 - \phi$	$= n_{P, \mu_m} = k_i + 1 - \phi$
$\phi$	$\leq k_i = k_i - n_{\text{внут}}$	$\leq k_i + 1 = k_i + 1 - n_{\text{внут}}$	$\leq k_i + 1 = k_i + 1 - n_{\text{внут}}$

При метасоматозе обычно имеет место закон Линдгрена, который заключается в том, что при метаморфизме объем породы не меняется (закон постоянства объема). В этом случае в число независимых факторов равновесия вместо давления входит общий объем горной породы  $V$ , а давление будет уже зависимым параметром.

Поскольку объем не может быть задан произвольно, в число внешних условий входят температура  $T$  и химические потенциалы в п. к. общим числом  $k_m + 1$ . Так как общее число степеней свободы  $n = f_{in} + n_{\text{внут}}$ , то в этом случае число внутренних степеней свободы будет на единицу больше:  $n_{\text{внут}} = k_i + 1 - \phi$ . Отсюда максимальное число фаз при невариантном равновесии будет на единицу больше числа инертных компонентов  $\phi = k_i + 1$ . Наиболее обычен случай, когда этот дополнительный минерал сложен одними вполне подвижными компонентами.

Такой минерал носит название *вполне подвижного минерала*, он выполняет в породе объем, не заполненный другими минералами (чаще всего это кварц или кальцит).

При магматических процессах давление определяется внешними условиями, но температура зависит от энтропии  $S$

(представляя частную производную от  $H$  по  $S$ ) и от хода процессов кристаллизации, а не от внешних условий. Факторами равновесия здесь будут  $S, P, \mu_f \dots \mu_k, a \dots e$  при постоянных внешних условиях  $P, \mu_f \dots \mu_k$ . Максимальное число фаз, как и в случае метасоматоза, на единицу превосходит число инертных компонентов:  $\phi = k_i + 1$ . В данном случае добавочной фазой всегда является сам расплав, количество которого находится в зависимости от энтропии или от энтальпии, число же сосуществующих твердых минералов равно числу инертных компонентов. Магматический расплав будет изменять состав по мере хода кристаллизации (повышения энтропии или уменьшения энтальпии).

## § 16. Типы термодинамических диаграмм

Под термодинамическими диаграммами мы будем понимать графические построения на плоскости или в пространстве, которые показывают зависимость фазового состава системы от изменения факторов равновесия, в нашем изложении в основном от внутренних степеней свободы. В зависимости от избранных параметров могут быть построены самые различные диаграммы:  $P-T, P-X, T-X, P-V, V-X, P-S, S-X, V-S, \mu_x - \mu_y, \mu_x - T, \lg P_x - \lg P_y, Eh - pH, Eh - \lg P_x, Eh - \lg a_x, pH - \lg a_x, \zeta - X$  и т. д. Среди тройных диаграмм можно рассмотреть  $P-T-X, P-T-V, P-V-X, \ln P_x - \lg P_y - \lg P_z, Eh - pH - \lg a_x$  и пр. Особым типом диаграмм являются проекции трехмерных моделей в изолиниях.

Сочетание характеристических функций с другими уравнениями позволяет ввести в физическую химию методы топологии.

Среди характеристических функций только изобарно-изотермный потенциал  $Z$  в качестве независимых переменных имеет одни интенсивные факторы равновесия  $P$  и  $T$ , в остальные характеристические функции входит хотя бы по одному экстенсивному параметру. Поэтому для диаграмм, изображающих зависимость только от интенсивных параметров, мы будем использовать преимущественно функцию  $Z$ . Для ряда построений нам нужны будут также свободная энергия Гельмгольца ( $F$ ) и энтальпия ( $H$ ). Магматические расплавы, которые представляют обычно замкнутые системы с избыточными компонентами, лучше всего описываются изобарно-изоэнтальпийным потенциалом  $H$  и энтропией  $S$ .

По точности изображения фазовых отношений все физико-химические диаграммы можно разбить на четыре типа.

1. Принципиальные схемы, которые дают представление о закономерности изменения фазового состава системы в зависимости от изменения факторов равновесия безотносительно к каким-либо конкретным минералам, а лишь в общем виде.

2. Качественные схемы, дающие диаграммы равновесия для какого-либо конкретного парагенезиса, но без точных цифровых данных.

3. Полуколичественные диаграммы, где лишь для части приводимых соотношений даются точные цифры.

4. Количественные диаграммы, на которых имеются все фазовые соотношения, выраженные в соответствующих числовых величинах.

Наиболее важны последние диаграммы, но построение их, естественно, очень трудное, и они могут быть даны лишь в исключительных случаях и для самых простых систем.

### § 17. Диаграммы, показывающие зависимость состояния системы от двух каких-либо интенсивных факторов равновесия

В настоящем руководстве рассматриваются лишь такие диаграммы, которые отражают зависимость состояния системы от двух интенсивных параметров.

Большое преимущество этих диаграмм заключается в том, что они двумерные, независимо от числа компонентов системы. На них хорошо видно изменение характера сосуществования фаз в зависимости от изменения двух выбранных интенсивных параметров. Наиболее распространены  $P$ — $T$ -диаграммы. Широкою известностью после работ Д. С. Коржинского получили также диаграммы химических потенциалов  $\mu_a$  —  $\mu_b$ . К числу этих же диаграмм относятся диаграммы парциальных давлений, диаграммы, связывающие окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$  с активностями различных химических элементов, и др. Исходя из правила фаз  $n = k + 2 - \phi$ , можно привести следующее сопоставление:

Число фаз	Число степеней свободы	Геометрическое изображение на диаграмме
$\phi = k + 2$	$n = 0$	точка
$\phi = k + 1$	$n = 1$	кривая
$\phi = k$	$n = 2$	поле

На участке диаграммы вблизи  $(k+2)$ -фазовой невариантной точки характер разделения диаграммы на отдельные поля моновариантными кривыми определяется в значительной мере общими свойствами данной системы. В общем случае из  $k+2$  фаз может быть получено  $k+2$  различных ассоциаций по  $k+1$  фазе, т. е. из невариантной точки должно исходить  $k+2$  моновариантных кривых, образующих один пучок, который может быть назван *пучком Скрейнемакерса* (Скрейнемакерс, 1948). Каждое поле между двумя кривыми пучка соответствует условиям температуры и давления или химических потенциалов, или парциальных давлений, или активностей, при которых в данной системе в устойчивой ассоциации может находиться не более  $k$  фаз одновременно.

Некоторое осложнение, не имеющее, правда, принципиального значения, получается в тех случаях, когда мы вместо диаграмм парциальных давлений или активностей применяем  $E_h$ — $pH$

диаграммы, т. е. как бы вводим лишнее переменное и вместо двухмерных диаграмм часто вынуждены строить трехмерные (Еh—рН—lg P<sub>x</sub> и др.). Вообще говоря, такая практика противоречит правилу, по которому в расчетах обычно по возможности уменьшают количество переменных величин. Однако, поскольку у многих наших рассуждений фигурируют понятия о кислотности-щелочности растворов и об окислительно-восстановительных реакциях, такие более сложные диаграммы являются полезными и даже необходимыми.

## ГЛАВА II

### Р—Т-ДИАГРАММЫ

#### § 18. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Ко всем моновариантным кривым применимо *термодинамическое уравнение Клапейрона—Клаузиуса*. Оно может быть выведено из дифференциального уравнения изобарно-изотермного потенциала  $dZ = -SdT + VdP$ . Для всякого обратимого моновариантного превращения фаз обязательно условие равенства потенциала  $Z$  в начальном и конечном состоянии системы ( $Z_1 = Z_2$ ) и равенство приращений  $dZ_1 = dZ_2$  при изменении внешних условий.

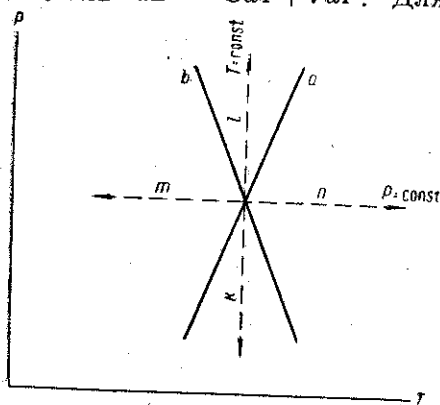


Рис. 3. Типы моновариантных реакций

*a* — кривая «нормального» плавления или превращения; *b* — кривая «аномального» плавления или превращения

Следовательно,

$$dZ_2 - dZ_1 = -(S_2 - S_1) \times dT + (V_2 - V_1) dP = 0.$$

Обозначим  $S_2 - S_1 = \Delta S$  и  $V_2 - V_1 = \Delta V$ , тогда

$$\Delta S dT = \Delta V dP$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (18.1)$$

Так как  $\Delta S$  означает изменение энтропии в ходе реакции при данной температуре, то  $\Delta S = \frac{Q_{1-2}}{T}$ , где  $Q_{1-2}$  — удельная теплота фазового перехода из первой фазы во вторую. Подставляя это выражение в уравнение (18.1), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{1-2}}{T \Delta V}. \quad (18.2)$$

Это и есть уравнение Клапейрона—Клаузиуса в его обычном виде. Часто применяется также формула (18.1) Так как  $Q_{1-2}$  и

$T$  всегда положительны, то знак  $\frac{dP}{dT}$  будет зависеть от знака  $\Delta V = V_2 - V_1$ . Если  $V_2 > V_1$ , то кривая отклонится вправо от оси ординат  $P$ , при  $V_2 < V_1$  кривая отклонится влево (рис. 3).

Таким образом, для построения  $P-T$ -диаграмм надо знать температурные и объемные эффекты всех моновариантных превращений системы. Так как такие эффекты известны лишь для очень немногих реакций, это ограничивает возможности применения  $P-T$ -диаграмм.

### § 19. Правило креста

Если для какой-либо моновариантной реакции известно  $\frac{dP}{dT}$  в непосредственной близости к инвариантной  $(k+2)$ -фазовой точке, то тем самым задано направление кривой, исходящей из этой точки. Для дивариантных комбинаций из  $k$  фаз, которые возникают по обеим сторонам кривой, имеется следующее соотношение, непосредственно вытекающее из принципа Ле Шателье.

*Комбинации, образующиеся при постоянной температуре с уменьшением объема, устойчивы при более высоком давлении; те же комбинации, которые образуются с увеличением объема системы, устойчивы при низких давлениях. Точно так же комбинации, возникающие в моновариантной реакции при постоянном давлении с поглощением тепла, устойчивы при более высоких температурах; те же дивариантные комбинации, которые возникают с отдачей тепла, устойчивы при низших температурах.* Тем самым устанавливается, какие комбинации располагаются ниже, какие выше, какие слева и какие справа от моновариантной фазовой линии, чем и определяется ориентировка качественной  $P-T$ -диаграммы в отношении координатных осей.

Для облегчения запоминания можно предложить следующее мнемоническое *правило креста*. Для правильной ориентировки стабильных комбинаций фаз (или отдельных фаз) по обе стороны моновариантной кривой следует из некоторой точки этой кривой провести две линии, параллельные осям координат ( $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ). Тогда при направлении осей координат  $P$  — вверх, а  $T$  — вправо, комбинация фаз, связанная с изменением объема,

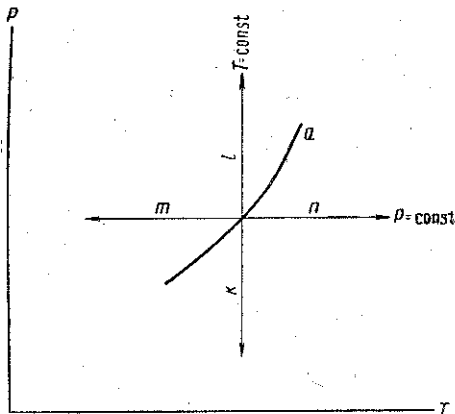


Рис. 4. Правило креста

$a$  — моновариантная кривая;  $k$  — комбинация фаз, связанная с увеличением объема;  $l$  — комбинация фаз, связанная с уменьшением объема;  $n$  — комбинация фаз, связанная с поглощением тепла;  $m$  — комбинация фаз, связанная с выделением тепла

расположится по линии  $T = \text{const}$  так, что увеличение объема фаз будет направлено в сторону уменьшения давления, т. е. вниз, а уменьшение объема — в сторону увеличения давления, т. е. вверх. Аналогично комбинация фаз, отвечающих освобождению части тепла, будет направлена по линии  $P = \text{const}$  в сторону уменьшения температуры, т. е. влево, а комбинация, связанная с поглощением тепла извне, — в сторону увеличения температуры, т. е. вправо (рис. 4).

В следующих параграфах приведены примеры расчета  $P$ — $T$ -диаграмм.

## § 20. Однокомпонентные системы. Общие понятия

К изучению однокомпонентных систем приходится прибегать в тех случаях, когда надо специально рассмотреть фазовую диаграмму какого-либо минерала или равновесные отношения между полиморфными модификациями.

Для однокомпонентных систем в правиле фаз  $k=1$ , следовательно,  $n=k+2-\phi=3-\phi$ , т. е. инвариантной является комбинация из трех фаз (точка), а моновариантной — из двух фаз (кривая). Дивариантные поля будут содержать по одному минералу. Число моновариантных кривых  $k+2=3$ , число дивариантных полей  $k+2=3$ . Если давление  $P$  откладывать по оси ординат, а температуру  $T$  по оси абсцисс, то

$$\frac{dP}{dT} = \text{tg } \alpha,$$

где  $\alpha$  — угол наклона касательной моновариантной кривой в точке, отвечающей температуре  $T$ . В отношении положения данной кривой надо помнить то, что было сказано выше (в § 18), а именно: направление ее наклона будет зависеть от знака разности  $V_2 - V_1$ .

Для конденсированных систем реакции характеризуются очень небольшими изменениями объема по сравнению с тепловым эффектом, и кривые моновариантных превращений оказываются очень крутыми (они были бы вертикальны, если бы  $\Delta V=0$ ).

*Таким образом в конденсированных системах реакции главным образом зависят от температуры и мало зависят от давления.*

Рассмотрим изменение условий равновесия между двумя фазами, вызванное изменением давления. При переходе от фазы низкого давления в фазу высокого давления (при  $T = \text{const}$ , см. рис. 3) плотность  $\rho$  всегда увеличивается, т. е.  $V_2 - V_1 < 0$ ; при обратном переходе  $V_2 - V_1 > 0$ .

Нормальная жидкая фаза является фазой высокотемпературной и низкого давления по отношению к твердым фазам, следовательно, при переходе из «нормально» твердой фазы в жидкую  $(V_2 - V_1) > 0$  и  $\frac{dP}{dT} > 0$ , т. е. температура плавления увеличивается с увеличением давления. Имеется ряд случаев аномального плав-

ления, когда жидкая фаза является высокотемпературной фазой и одновременно фазой высокого давления, т. е. более плотной по отношению к отдельным твердым фазам.

## § 21. Принципиальная $P$ — $T$ -диаграмма однокомпонентной системы

Приведем типичную  $P$ — $T$ -диаграмму однокомпонентной системы (рис. 5) вещества  $A$ . На этой диаграмме:  $A_t$  — тройная точка,  $A$  — твердая фаза,  $L$  — жидкая фаза,  $G$  — газовая фаза. Как сказано выше, из неинвариантной точки  $A_t$  должны исходить  $k+2$ , т. е. три моновариантных кривых. Моновариантные кривые обозначаются, по Скрейнемакерсу, той фазой, которая отсутствует в данном превращении, т. е.

- ( $G$ )  $A \rightleftharpoons L$  — плавление
- ( $L$ )  $A \rightleftharpoons G$  — сублимация
- ( $A$ )  $L \rightleftharpoons G$  — кипение

Пунктиром обозначены метастабильные состояния. Так, продолжение линии ( $A$ ) за точку  $A_t$  отвечает переохлажденной жидкости. Давление пара неустойчивой фазы выше, чем давление пара стабильной твердой фазы.

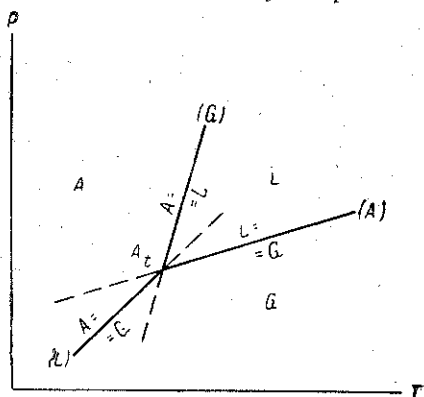


Рис. 5. Принципиальная схема  $P$ — $T$ -диаграммы однокомпонентной системы вещества  $A$

$A_t$  — тройная точка вещества  $A$

## § 22. Кривая плавления висмута I

Рассмотрим кривую плавления самородного висмута. Поскольку самородный висмут плавится „аномально“, то  $V_2 - V_1$  является величиной отрицательной и  $\frac{dP}{dT} = -\frac{Q_{1-2}}{T(V_2 - V_1)}$ , т. е. температура плавления падает с возрастанием давления.

В табл. 3 приведены температура плавления, изменение объема и скрытая теплота плавления для фазового перехода «твердый  $\text{Bi} \rightleftharpoons$  жидкий висмут» при разных давлениях.

Таблица 3

Температуры плавления, скрытые теплоты плавления и изменения объема для фазового перехода „твердый  $\text{Bi} \rightleftharpoons$  жидкий висмут“ при разных давлениях

Давление, $\text{кг/см}^2$	Температуры плавления, $^{\circ}\text{C}$	Скрытая теплота плавления, $\text{кал/г}$	Изменение объема, $\text{см}^3/\text{г}$
1	271,0	12,87	—0,00345
5 000	251,9	11,37	—0,00386
10 000	228,8	9,76	—0,00419
15 000	200	8,11	—0,00440
17 300	183	7,27	—0,0045



Из табл. 3 следует, что для изучаемого равновесного перехода „ $\text{Vi I} \rightleftharpoons$  жидкое состояние“  $\frac{dP}{dT}$  не является линейной функцией. Однако в отдельных точках можно определить наклон касательной к кривой равновесия, исходя из равенства

$$dT = \frac{T(V_2 - V_1) dP}{Q_{1-2}} \quad (22.1)$$

и предполагая, что  $Q_{1-2}$  и  $V_2 - V_1$  суть величины постоянные, т. е. что существует линейная зависимость между давлением и температурой. Сравнив полученные данные с эмпирическими, приведенными в табл. 3, можно определить величину допущенной при этом ошибки.

Подставим в формулу (21.1) соответствующие величины из табл. 3 для условий плавления при нормальном давлении и, введя коэффициент 41,293 для перевода калорий в  $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$ , получим изменение температуры при изменении давления на 1  $\text{кг}/\text{см}^2$  ( $dP=1$ ). При этом

$$\begin{aligned} T &= 271^\circ\text{C} = 544^\circ\text{K}, \\ 12,87 \text{ кал/г} &= 12,87 \cdot 41,293 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/г}, \\ dT &= \frac{544 \cdot (-0,00345) \cdot 1}{12,87 \cdot 41,293} = -0,0035^\circ. \end{aligned}$$

Следует заметить, что при вычислениях надо строго следить за соблюдением правильной размерности физических величин. Так, для рассматриваемого случая  $dT = \frac{\text{град} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г} \cdot \text{атм}}{\text{г} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{атм}} = \text{град}$ . Получив изменение температуры на 1  $\text{кг}/\text{см}^2$  давления, можно определить температуру плавления висмута при 5000  $\text{кг}/\text{см}^2$ ;

$$T = 271 - 0,0035 \cdot 5000 = 271 - 17,5 = 253,5^\circ\text{C}.$$

По экспериментальным данным температура плавления при этом давлении составляет  $251,9^\circ\text{C}$ , т. е. абсолютная ошибка равна  $1,6^\circ$ , а относительная — минус  $0,00032^\circ$  на 1  $\text{кг}/\text{см}^2$ .

Таким образом, при низких давлениях экспериментальная кривая плавления висмута без ощутимой ошибки может быть заменена прямой.

Сделаем аналогичный расчет для окрестностей тройной точки  $L + \text{Vi I} + \text{Vi II}$ . Примем за исходные данные для давления 15 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  (см. табл. 3), тогда:

$$dT = \frac{473(-0,0044)1}{8,11 \cdot 41,293} = -0,0062^\circ;$$

иначе говоря, при давлении 15 000  $\text{кг}/\text{см}^2$  изменение температуры составит  $0,0062^\circ$  на 1  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Предполагая линейные отношения между  $P$  и  $T$ , определим методом экстраполяции температуру тройной точки:

$$T_{17300} = 200 - 0,0062 \cdot 2300 = 200 - 14,26 = 185,74^\circ\text{C}.$$

Таким образом, получаем  $185,74^{\circ}\text{C}$  вместо  $183^{\circ}\text{C}$ , установленных эмпирически. Абсолютная ошибка равна  $2,74^{\circ}$ , относительная —  $0,0012^{\circ}$  на  $1 \text{ кг/см}^2$  давления.

Наконец, можно вычислить изменение температуры в зависимости от давления непосредственно вблизи самой тройной точки ( $P = 17\,300 \text{ кг/см}^2$ ).

$$dT = \frac{456(-0,0045)1}{7,27 \cdot 41,293} = -0,0068^{\circ}.$$

Как видим, эта величина отличается от полученной выше (путем экстраполяции) на  $0,0006^{\circ}$ .

Все произведенные вычисления показывают, что во многих случаях для конденсированных систем в пределах ограниченной разумной экстраполяции эмпирические наблюдения могут быть заменены расчетами.

На рис. 6 изображена кривая плавления самородного висмута. Висмут I в силу своей легкоплавкости может служить «геологическим термометром». Так как его температура плавления падает с давлением; то при любом давлении температура кристаллизации  $\text{Bi I}$  не выше  $271^{\circ}\text{C}$ , т. е. все минералы, образовавшиеся после  $\text{Bi I}$ , возникли при температуре ниже  $270^{\circ}\text{C}$ . Однако часто трудно сказать, раньше каких минералов образовался висмут, и это обесценивает его значение как индикатора температуры. Более того, не всегда возможно установить, не кристаллизовался ли самородный  $\text{Bi}$  из расплава, или не является ли он продуктом превращения в субсолидусе, т. е. не была ли возможная максимальная температура его кристаллизации гораздо более низкой, чем температура образования вмещающих его минералов.

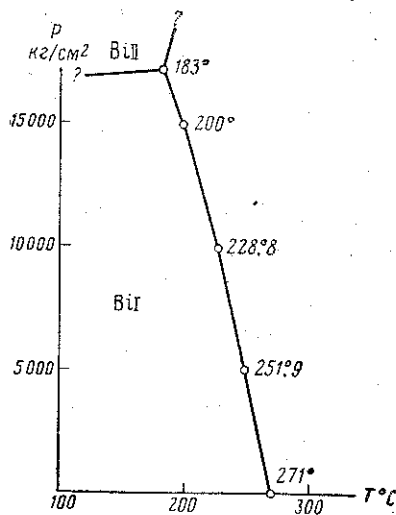


Рис. 6. Кривая плавления самородного висмута

### § 23. Кривая полиморфного превращения сфалерит $\rightleftharpoons$ вюртцит

Важным является вопрос о взаимоотношении таких пар минералов, как сфалерит—вюртцит, графит—алмаз, кальцит—арагонит и т. д. Здесь также могут быть случаи нормального и аномального превращения. В первом случае фаза низкого давления (т. е. менее плотная) в то же время является высокотемпературной, во втором случае — низкотемпературной. Для нормальных превращений моновариантная кривая имеет наклон вправо (см. рис. 3, кривая  $a$ ), а для аномальных превращений — наклон влево

(кривая *b*). Большинство полиморфических превращений являются нормальными. К аномальным превращениям относятся превращения сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит, марказит  $\rightleftharpoons$  пирит и др.

В качестве примера можно привести расчет кривой полиморфного превращения сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит. Сфалерит ( $\beta = \text{ZnS}$ ) является фазой низких температур и низкого давления ( $\rho = 4,083$ ), а вюртцит ( $\alpha = \text{ZnS}$ ), наоборот, фазой высоких температур и высокого давления ( $\rho = 4,10$ ). Для построения кривой полиморфного превращения сфалерита в вюртцит воспользуемся уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$dT = \frac{T(V_2 - V_1) dP}{Q_{1-2}}$$

Так как система конденсирована, то можно приближенно принять  $Q$  и  $(V_2 - V_1)$  за постоянные величины и тогда температура будет линейной функцией давления (прямая линия).

Исходные данные следующие:

- температура перехода сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит  $1020^\circ \text{C}$  при  $P = 1 \text{ атм}$ ;
- теплота превращения сфалерита в вюртцит  $3190 \text{ кал/моль}$ ;
- удельный вес сфалерита  $4,083$ , удельный вес вюртцита  $4,10$ .

### 1. Вычисление $\Delta V$

$$V_{\text{вюр}} = 1 : 4,10 = 0,244 \text{ см}^3/\text{г}; \quad V_{\text{сф}} = 1 : 4,083 = 0,245 \text{ см}^3/\text{г};$$

$$V_{\text{вюр}} - V_{\text{сф}} = -0,001 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Так как молекулярный вес  $\text{ZnS} = 91,22 + 32,06 = 123,28 \text{ г}$ , то  $V_{\text{вюр}} - V_{\text{сф}} = -0,123 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

### 2. Вычисление изменения точки превращения при увеличении давления на 1 атм

$$T = 1020^\circ \text{C} = 1293^\circ \text{K};$$

$$Q = 3190 \text{ кал/моль} = 3190 \cdot 41,293 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль};$$

$$dT = \frac{1293(-0,123) 1}{3190 \cdot 41,293} = -0,0012^\circ.$$

Таким образом, увеличение давления на 1 атм понижает температуру перехода сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит на  $0,0012^\circ$ . Получив эту величину, можно рассчитать ход кривой превращения. Для пары сфалерит—вюртцит может быть эмпирически приближенно определен градиент понижения температуры перехода с изменением давления, так как, по данным П. В. Бриджмена (Минералы, 1960), известно, что при давлении  $50\,000 \text{ атм}$  вюртцит переходит в сфалерит при комнатной температуре. Этот градиент приблизительно равен  $-0,02^\circ$  на 1 атм. Таким образом, полученная нами вели-

чина  $-0,0012^\circ$  на 1 атм может приниматься в расчет лишь для сравнительно небольших давлений (рис. 7).

Вообще, исследуя уравнение Клапейрона—Клаузиуса, можно показать, что кривые моновариантных превращений на  $P$ — $T$ -диаграммах имеют выпуклость в сторону оси температур. Для конденсированных систем кривизна этих кривых невелика и они часто мало отличаются от прямых.

## § 24. Фазовая диаграмма воды

В качестве примера построения фазовой диаграммы однокомпонентной системы рассмотрим диаграмму воды.

$$a = k + 2 - \phi = 3 - \phi.$$

Диаграмма фазового состояния воды при низких давлениях ( $< 2000$  атм) состоит из трех моновариантных кривых: лед I—вода, лед I—пар и вода—пар.

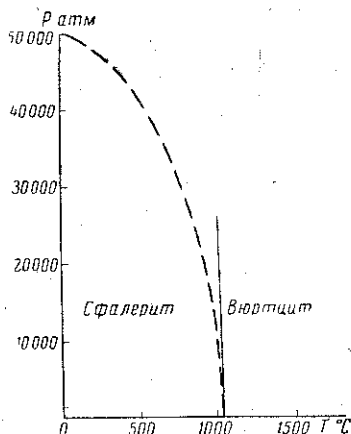


Рис. 7. Кривая превращения сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит

### 1. Кривая плавления льда

Количественное влияние давления на точку плавления льда может быть вычислено с помощью уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

Исходные данные следующие:

$$T = 273^\circ\text{K}; \text{ уд. вес воды} = 1,00; \text{ уд. вес льда} = 0,92;$$

$$Q = 80 \text{ кал/г} = 80 \cdot 41,293 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/г}.$$

Отсюда  $V_v = 1,00$ ;  $V_d = 1,091$ ;  $V_v - V_d = -0,091$

$$dT = \frac{273 (-0,091) 1}{80 \cdot 41,293} = -0,0075^\circ,$$

т. е. увеличение давления на 1 атм понижает точку плавления льда на  $0,0075^\circ$ . Полученная величина хорошо совпадает с наблюдаемой по опыту ( $-0,0072^\circ$ ) при низких давлениях (в пределах диаграммы, см. рис. 8). Однако при более высоких давлениях (вследствие изменения  $Q$  и  $\Delta V$ , что нашей формулой не учитывается) изменения будут иные:

Давление, атм	Изменение температуры плавления льда при возрастании давления на 1 атм, град
590	0,0087
1100	0,0102
1540	0,0118
1910	0,0135

При давлении 2051,5 атм и температуре — 22,0° С имеем тройную точку лед I — лед III — вода. Лед III плавится уже нормально, т. е. температура плавления возрастает при увеличении давления.

Таблица 4

Плавление льда I

$T$ (°С)	0	—4,42	—8,82	—13,35	—17,71	—22,0	Тройная точка
$P$ (атм)	1	590	1100	1540	1910	2051,5	

2. Кривые испарения льда и кипения воды

Кривые испарения льда и кипения воды лучше всего построить по экспериментальным данным, приведенным в табл. 5, 6 и 7.

Таблица 5

Давление пара льда

$T$ (°С)	—50	—30	—20	—10	—8	—6	—4	—2	0
$P$ (мм рт. ст.)	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

Таблица 6

Давление пара воды ниже 100° С

$T$ (°С)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$P$ (мм рт. ст.)	4,6	9,2	17,5	31,8	55,3	92,5	149,5	233,8	355,5	526,0	760,0

Таблица 7

Давление пара воды выше 100° С

$T$ (°С)	100	120	140	160	180	200	220	240
$P$ (атм)	1,000	1,960	3,567	6,097	9,885	15,33	22,86	32,98
$T$ (°С)	260	280	300	320	340	360	374	
$P$ (атм)	44,22	63,17	84,58	111,2	143,8	183,5	217,0	

На рис. 8 показана вся диаграмма вплоть до критической точки  $K$ , а на рис. 9 дан лишь участок этой диаграммы вблизи тройной точки  $A$ . На диаграмме (см. рис. 8) имеются две невариантные точки:  $A$  ( $T=0,01^\circ\text{С}$ ,  $P=46$  мм рт. ст. = 0,006 атм), где

в равновесии находятся твердая, жидкая и паровая фазы, и  $K$  ( $T=374,2^\circ\text{C}$ ,  $P=218,3\text{ атм}$ ), где паровая и жидкая фазы становятся идентичными.

Критическая фаза, как разъяснил Д. В. Гиббс, при подсчете степеней свободы должна считаться трехкратно, т. е. число степеней свободы у нее всего лишь  $k-1$ . Последнее обстоятельство связано с тем, что критическую фазу следует рассматривать как принадлежащую сразу трем встречающимся в критической точке

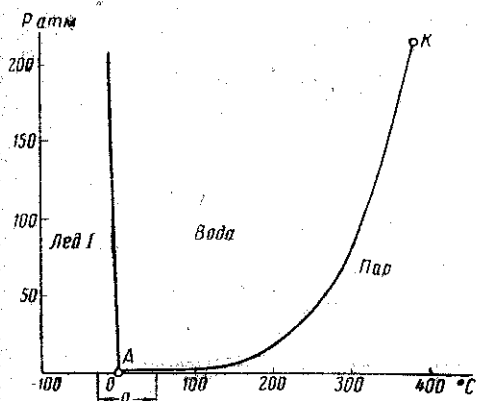


Рис. 8. Фазовая диаграмма воды (наклон моновариантной линии лед I — вода преувеличен для наглядности)

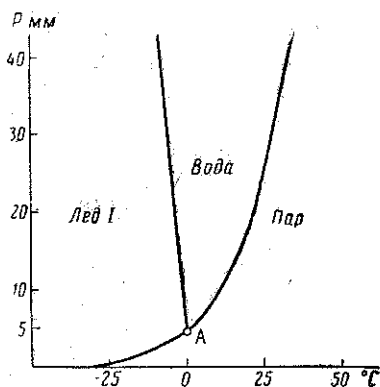


Рис. 9. Фазовая диаграмма воды вблизи тройной точки (наклон моновариантной линии лед I — вода преувеличен для наглядности)

фазовым областям, а именно обоим сосуществующим фазам и разделяющей их лабильной фазе. В соответствии с этим однокомпонентная система может иметь критическое состояние лишь в сингулярной (единичной) критической точке, которая является нонвариантной. В этой точке газ становится тождественным жидкости.

## § 25. Бинарные системы. $P-T$ -диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$

Для бинарных систем в правиле фаз  $k=2$ , следовательно,

$$n = k + 2 - \phi = 4 - \phi,$$

т. е. нонвариантной является комбинация из четырех фаз (точка), моновариантной — из трех фаз (кривая) и дивариантной — из двух фаз (поле). Число моновариантных кривых  $k+2=4$ ; число дивариантных полей  $C_{k+2}^k = C_4^2 = 6$ .

В качестве примера разберем  $P-T$ -диаграмму закрытой системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$ . Этот пример приведен у У. И. Грубенмана и П. И. Ниггли (1933).

В системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$  при обыкновенном давлении до  $T=63,5^\circ\text{C}$  выделяется гипс, а выше этой температуры — ангидрит.

При  $63,5^\circ$  и давлении в 175 мм рт. ст. наблюдается четверная инвариантная точка этой бинарной системы с паром, раствором, гипсом и ангидритом в качестве фаз:  $G+L+G+A$ , где  $G$  — пар;  $L$  — раствор,  $G$  — гипс,  $A$  — ангидрит.

### 1. Реакция гипс $\rightleftharpoons$ раствор + ангидрит

Для построения диаграммы следует исходить из трехфазовой линии ( $G$ ), которая соответствует равновесию:  $(G) \rightleftharpoons L+A$ . Поскольку эта реакция совершается в конденсированной системе (без участия пара), то равновесие мало зависит от давления и трехфазовая линия должна подниматься круто вверх от четверной точки.

Для нормальных условий ( $T=25^\circ$ ,  $P=1$  атм) действительны следующие отношения, которые, немного измененные, имеют значение для точек кривой ( $G$ ).

Таблица 8

Взаимоотношения между молекулярными объемами ангидрита, гипса и воды при стандартных условиях

	Молекулярный вес	Удельный вес	Молекулярный объем
Ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ )	136,16	2,97	45,85
$2\text{H}_2\text{O}$	36	1	36,00
Гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	172,19	2,32	74,22
			81,85

Таким образом, при образовании ангидрита и воды из гипса происходит увеличение объема, и кривая превращения является потому «нормальной». Повышение температуры на  $1^\circ$  отвечает повышению давления на 72 атм. Следовательно, в пределах диаграммы линия ( $G$ ) может быть принята за вертикальную. При увеличении количества тепла реакция ( $G$ ) протекает вправо. Следовательно, комбинация  $L+A$  является устойчивой при более высоких температурах, т. е. вправо от трехфазовой линии, а комбинации  $G+L$  и  $G+A$  устойчивы при более низких температурах (влево от трехфазовой линии).

### 2. Реакция гипс $\rightleftharpoons$ пар + ангидрит

Трехфазовая линия ( $L$ ) соответствует реакции:  $(L) \rightleftharpoons G+A$ . Реакция протекает вправо при понижении давления, так как при этом происходит увеличение объема (газ в условиях диаграммы имеет заведомо больший объем, нежели соответствующее количество жидкой воды). По правилу креста можно заключить, что комбинация  $G+A$  устойчива ниже кривой ( $L$ ), а комбинации  $G+G$  и  $A+G$  устойчивы выше этой кривой. Экспериментально

установлено для трехфазовой реакции ( $L$ ) следующее отношение между давлением и температурой (табл. 9).

Таблица 9

Температуры и давления реакции гипс  $\rightleftharpoons$  ангидрит + пар

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	30	35	40	50	60	68,5
<i>Р.м.м.рт.ст.</i>	15,5	21,6	30,5	42,5	79,7	143	175

После того, как на основании этих соображений нанесены две кривые ( $G$ ) и ( $L$ ) и указаны комбинации смежных двухфазовых полей, следует таким же образом нанести еще две другие трехфазовые линии на диаграмму, чтобы не произошло никаких изменений в устойчивых комбинациях фаз. Это можно сделать лишь так, чтобы трехфазовые линии ( $\Gamma$ ) и ( $A$ ) проходили между линиями ( $L$ ) и ( $G$ ) по одну и по другую сторону четверной точки.

### 3. Реакция раствор $\rightleftharpoons$ пар + ангидрит

Для трехфазовой кривой ( $\Gamma$ ) имеет место реакция, где не участвует гипс, т. е. ( $\Gamma$ ) $L \rightleftharpoons G+A$ . Это кривая давления пара, насыщенного ангидритом. Она должна идти вправо от невариантной точки (рис. 10, а). Поскольку эта реакция сопровождается испарением, т. е. увеличением объема, она, очевидно, протекает вправо при уменьшении давления. По правилу креста на диаграмме вниз и вправо от кривой ( $\Gamma$ ) будут устойчивы фазы  $G+A$ , а влево и вверх — фазы  $L+G$ .

### 4. Реакция раствор $\rightleftharpoons$ пар + гипс

Для трехфазовой кривой ( $A$ ) существует реакция без участия ангидрита: ( $A$ ) $L \rightleftharpoons G+\Gamma$ , т. е. реакция, аналогичная предыдущей, идущая вправо при понижении давления. Сама кривая ( $A$ ) должна располагаться влево от четверной точки. Ниже ее устойчивы  $\Gamma+G$ , а выше  $G+L$ . Отношение к тепловому эффекту (т. е. положительный или отрицательный наклон) должно быть еще экспериментально установлено.

На рис. 10 изображена полная количественная диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$ . Лишь одна моновариантная реакция ( $G$ ) идет без участия газовой фазы, все остальные с ее участием.

В пределах каждого дивариантного поля помещена концентрированная прямая в барицентрических координатах. На этих концентрационных прямых показаны равновесные ассоциации, свойственные данному полю. Следует заметить, что равновесные ассоциации не могут накладываться друг на друга, т. е. не может быть, например, в пределах одного поля ассоциации  $G+\Gamma$ , и  $L+A$  или  $G+A$  и  $L+\Gamma$ .



В табл. 10 приведены неинвариантные, моновариантные и дивариантные равновесные ассоциации в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$ . В последней графе проставлены номера дивариантных полей, показанные на рис. 10. Паровая фаза присутствует во всех четырех полях диаграммы, а раствор лишь в I и IV полях, т. е. жидкая фаза исключается при очень низких давлениях — ниже 175 мм рт. ст. (см. рис. 10, табл. 10).

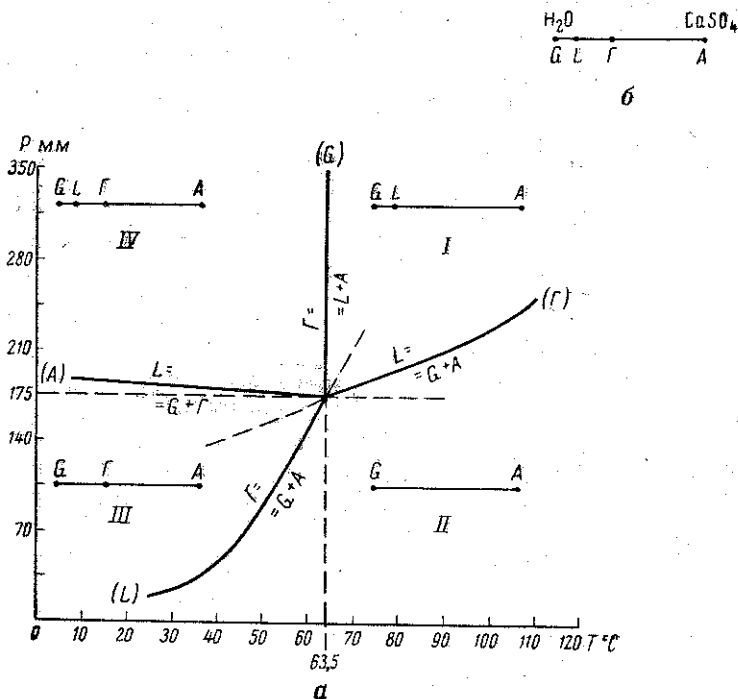


Рис. 10.  $P$ - $T$ -диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$   
 а — общее поле диаграммы; б — концентрационная прямая

Диаграмма (см. рис. 10, а) позволяет отчетливо видеть имеющее большое значение отношения между гипсом и ангидритом. Гипс устойчив лишь влево от линий (G) и (L), вправо он уже не наблюдается в виде стабильной фазы. Так как четверная точка лежит при низких температурах ( $63,5^\circ\text{C}$ ) и низких давлениях (175 мм рт. ст.), то это обозначает, что уже незначительное повышение температуры выше этой точки превращает гипс в ангидрит.

Заметим, что переход ангидрита в гипс при повышении давления происходит лишь в закрытой системе, когда вода представляет собой инертный компонент. В открытой системе при полной подвижности воды с повышением давления идет обратный процесс превращения гипса в ангидрит. На примере разобранный

диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$  можно наглядно показать разницу между инертным и вполне подвижным поведением компонентов системы. Разобранная система закрыта, т. е. все ее компоненты инертны. Поэтому результат, к которому приведет реакция  $L+A \rightleftharpoons G$ , при понижении температуры будет зависеть от состава взятой для реакции смеси воды с сернокислым кальцием, т. е., выражаясь формально, от положения фигуративной точки на концентрационной прямой (см. рис. 10, б).

Таблица 10  
Равновесные ассоциации в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$

Нонвариантные точки ( $\phi = 4$ )	Моновариантные кривые ( $\phi = 3$ )	Дивариантные поля ( $\phi = 2$ )
$G+L+G+A$	$(G) \quad G \rightleftharpoons L+A$	$\left. \begin{array}{l} G+L \\ L+A \end{array} \right\} \text{ I}$
	$(G) \quad L \rightleftharpoons G+A$	
	$(L) \quad G \rightleftharpoons G+A$	$\left. \begin{array}{l} G+G \\ G+A \end{array} \right\} \text{ III}$
	$(A) \quad L \rightleftharpoons G+G$	

Если фигуративная точка находится между точками  $L$  и  $G$  концентрационной прямой, то весь ангидрит при понижении температуры целиком перейдет в гипс и еще останется некоторое количество жидкого раствора.

Если фигуративная точка точно совместится с точкой  $G$ , то в результате реакции получится один гипс.

Наконец, если фигуративная точка будет лежать между точками  $G$  и  $A$  концентрационной прямой, то в результате реакции получится смесь гипса и ангидрита, так как не хватит воды для полного перевода ангидрита в гипс.

Другой результат получится в открытой системе при вполне подвижном поведении воды. Поскольку вода может притекать извне, то ее содержание в системе будет определяться всецело содержанием инертных компонентов (в данном случае  $\text{CaSO}_4$ ), а не ее собственным количеством в начальный момент.

Количество воды в системе в условиях равновесия будет поэтому определяться внешними условиями, а именно той температурой и давлением, которые нужны для перевода ангидрита в гипс, и агрегата, состоящего из смеси гипса и ангидрита, в случае вполне подвижного поведения воды не может получиться. Выражаясь иначе, воды в системе достаточно для полного превращения ангидрита в гипс.

## § 26. Тройные системы. Треугольник Гиббса—Озанна

Для тройных систем в правиле фаз  $k=3$ , следовательно,  $n = k+2 - \phi = 5 - \phi$ , т. е. неинвариантной является комбинация из пяти фаз (точка), моновариантной — из четырех фаз (кривая) и дивариантной — из трех фаз (поле). Число моновариантных кривых  $k+2=5$ ; число дивариантных полей  $C_{k+2}^k = C_5^3 = 10$ .

Так как число фаз в дивариантных полях  $P-T$ -диаграмм тройных систем равно трем, то для изображения имеющихся там равновесных парагенезисов необходимо прибегнуть к концентрационному треугольнику. Обычно в минералогии и петрографии пользуются *равносторонним треугольником Гиббса—Озанна*, высота

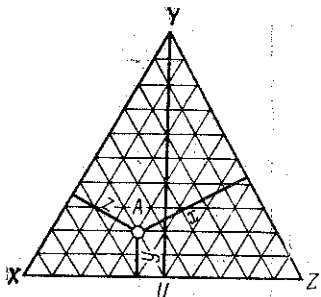


Рис. 11. Изображение тройных составов в равностороннем треугольнике Гиббса—Озанна

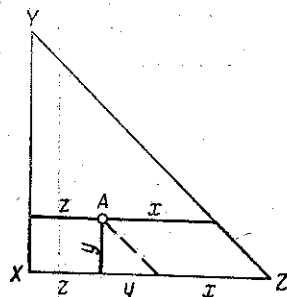


Рис. 12. Изображение тройных составов в равнобедренном прямоугольном треугольнике

которого принимается за 100%. Количества компонентов X, Y, Z выражаются в процентах (обычно мольных). Вершины треугольника отвечают 100% чистых веществ X, Y и Z. Нанесение точек на график упрощается, если стороны треугольника разбить на 10 (или на 100) частей и провести через эти деления линии, параллельные сторонам треугольника (рис. 11). На рис. 11 нанесена фигуративная точка (т. е. точка, отвечающая взятому составу) минерала A, содержащего 50% X, 20% Y и 30% Z. Из рисунка видно, что  $x+y+z=YU=100\%$ .

Часто в качестве концентрационного треугольника берется *прямоугольный равнобедренный треугольник* (рис. 12). Изображение с помощью такого треугольника проигрывает в наглядности, но зато выигрывает в скорости нанесения фигуративных точек (а также упрощает чтение составов), особенно если пользоваться миллиметровой бумагой.

Приравниваем длину XY и XZ к 100% и наносим фигуративную точку по правилу обычной декартовой системы координат, причем абсциссой будет служить содержание компонента Z в процентах, а ординатой — содержание компонента Y. Содержанию компонента X будет соответствовать длина отрезка, прове-

денного из фигуративной точки  $A$  до гипотенузы параллельно одному из катетов. Нетрудно показать, что катеты  $XZ$  и  $XY$  разделяются пропорционально процентному содержанию компонентов  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в минерале  $A$ :

$$x + y + z = XZ = XY = 100\%.$$

### § 27. Триангуляция концентрационных треугольников

Поскольку дивариантными в тройных системах являются комбинации из трех фаз, в треугольнике составов ( $XYZ$ ) могут быть

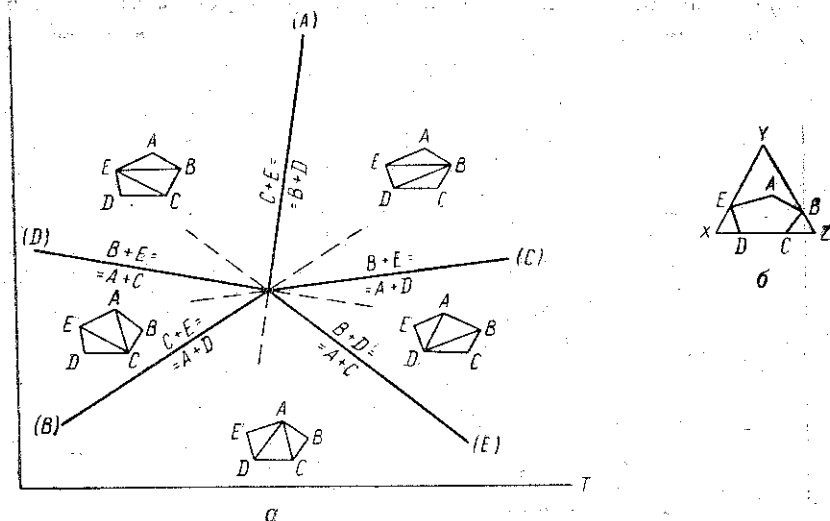


Рис. 13.  $P$ - $T$ -диаграмма тройной системы с трехфазовыми дивариантными комбинациями по типу «пятиугольника»

$a$  — основное поле диаграммы;  $b$  — концентрационный треугольник

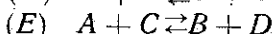
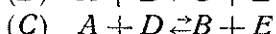
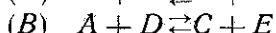
выделены меньшие треугольники, каждый из которых будет отвечать равновесной дивариантной комбинации трех фаз.

В пределах каждого дивариантного поля разбивка основного концентрационного треугольника ( $XYZ$ ) будет своя собственная, отличная от разбивки в соседних полях, и будет зависеть от моновариантных реакций, которым отвечают ограничивающие поле кривые.

Ф. А. Скрейнемакерс (1948) предложил следующие схемы разбивки. Пять минералов, отвечающих невариантной комбинации, обозначаются буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ . В пределах концентрационного треугольника пять фаз могут образовать или выпуклый пятиугольник, или четырехугольник с точкой внутри, или треугольник с двумя точками внутри (рис. 13, б; 14, б; 15, б).

1) Пять фаз образуют в концентрационном треугольнике выпуклый пятиугольник.

Все точки находятся внутри треугольника (см. рис. 13, б) или же одна или две совпадают с угловыми точками. Все четырехфазовые реакции имеют одинаковый тип:



Разделение пятиугольников в каждом случае на три трехфазовых треугольника в каждом поле между двумя соседними че-

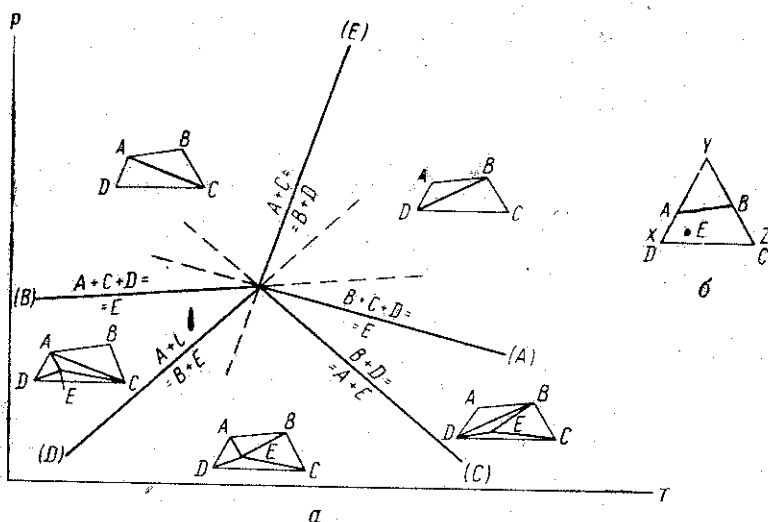


Рис. 14.  $P$ — $T$ -диаграмма тройной системы с трехфазовыми дивариантными комбинациями по типу «четырёхугольника»  
 а — основное поле диаграммы; б — концентрационный треугольник

тырехфазовыми кривыми будет другое, вследствие чего получается изменение парагенезисов при переходе из одного поля в другое. Любая комбинация фаз распространяет свою область устойчивости на два соседних поля (см. рис. 13, а).

2) Пять фаз образуют четырёхугольник с одной находящейся внутри точкой (см. рис. 14, б);



т. е. в двух моновариантных реакциях одна фаза  $E$  превращается в три фазы ( $B + C + D$  или  $A + C + D$ ). Два дивариантных поля

соответственно содержат только две устойчивые трехфазовые комбинации, но три поля содержат по четыре комбинации. В две первые комбинации упираются по два метастабильных продолжения моновариантных линий. Одна из фазовых комбинаций, например  $C$ ,  $D$  и  $E$ , является устойчивой в трех полях, но ограничивающие эти поля кривые образуют углы не больше  $180^\circ$ . Фаза  $E$  не встречается в двух полях (см. рис. 14, а), поэтому отдельные области  $T$  и  $P$

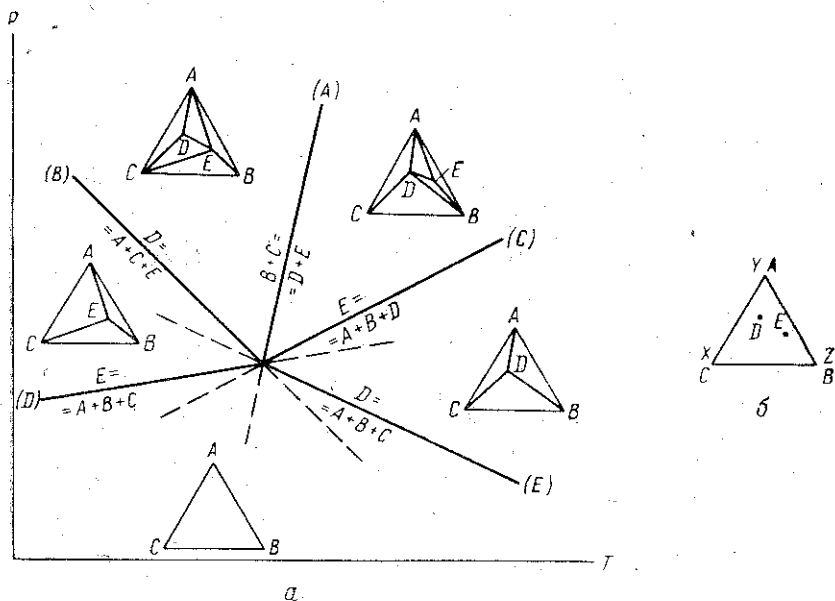
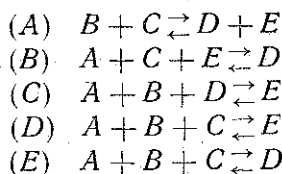


Рис. 15.  $P$ — $T$ -диаграмма тройной системы с трехфазовыми дивариантными комбинациями по типу «треугольника»  
 а — основное поле диаграммы; б — концентрационный треугольник

отличаются друг от друга не только комбинациями фаз, но также и типом фаз.

3) Пять фаз образуют в концентрационном треугольнике треугольник с двумя точками внутри (см. рис. 15, б).

Четырехфазовые реакции здесь также двоякого типа, но только одна из них является реакцией типа (а):



Комбинация  $A$ ,  $B$ ,  $C$  устойчива в поле, в которое упираются три метастабильных продолжения моновариантных кривых, в других полях она отсутствует. В двух полях имеются по три

трехфазовых комбинации, а в двух полях — по пяти. Фазы *D* и *E* встречаются не во всех полях (см. рис. 15, а).

### § 28. *P—T*-диаграмма закрытой системы $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

В качестве примера разберем *P—T*-диаграмму закрытой системы  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , имеющую большое значение для оценки контактового метаморфизма глинисто-песчаных известняков.

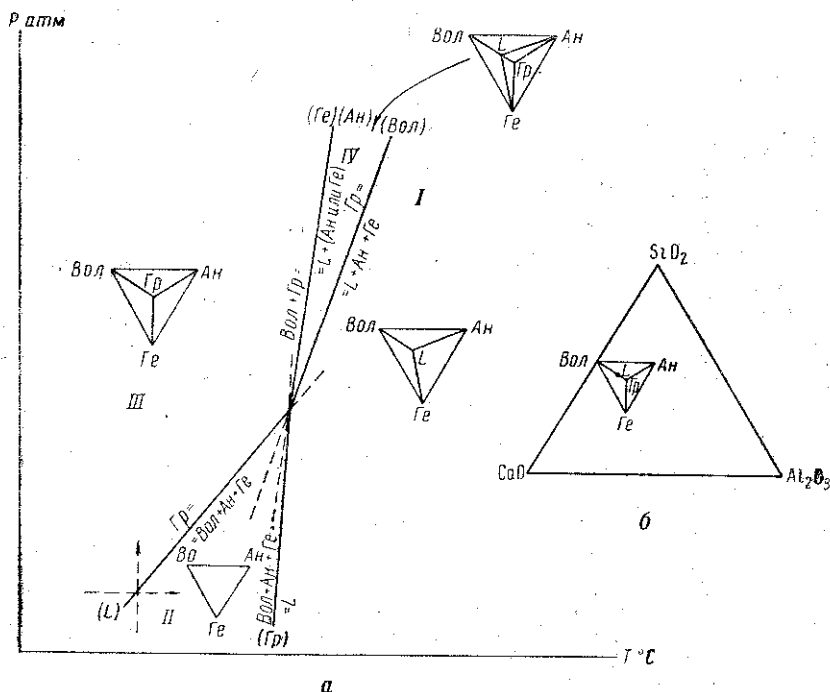


Рис. 16. *P—T*-диаграмма тройной системы  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

Рассматриваемые фазы имеют следующий состав:

Волластонит	.....	$\text{CaSiO}_3$	(Вол)
Анортит	.....	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	(Ан)
Гроссулярь	.....	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	(Гр)
Геленит	.....	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	(Ге)
Расплав (состав близок к Гр)	.....		(L)

Так как в системе отсутствует газовая фаза и она, следовательно, является конденсированной, то все четырехфазовые линии будут довольно круто расходиться от пятерной инвариантной точки.

Исследования Г. А. Ранкина (Rankin, 1918) показали, что в системе  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  гроссулярь не выкристаллизовывается, а вместо него образуются анортит, геленит и волластонит, причем замечено, что конечное затвердевание происходит уже при  $1265^\circ\text{C}$  (концентрационный треугольник дан на рис. 16, б).

С другой стороны, гроссуляр получается из расплава при немногим более низких температурах (при употреблении плавней). Гроссуляр является также широко распространенным контактовым минералом.

### 1. Реакция без участия гроссуляра

Экспериментально определена четырехфазовая реакция ( $Gr$ )  $Vol + An + Ge + \rightleftharpoons L$  при температуре  $1265^{\circ}C$  и атмосферном давлении. При этом устойчивым собственно является уже псевдоволластонит вместо обыкновенного волластонита, но это усложнение мы не будем принимать во внимание.

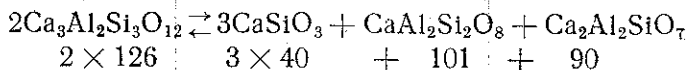
Реакция ( $Gr$ ) протекает вправо при притоке тепла (плавление) и при этом, вероятно, происходит очень незначительное увеличение объема. На рис. 16, а кривая ( $Gr$ ) нанесена с небольшим наклоном вправо.

### 2. Реакция без участия расплава

При температуре немного ниже  $1265^{\circ}C$  и нормальном давлении должна иметь место вторая четырехфазовая реакция ( $L$ )  $Gr \rightleftharpoons Vol + An + Ge$ . Она протекает вправо при притоке тепла, причем происходит довольно значительное увеличение объема. Действительно, молекулярные объемы реагирующих минералов следующие:

Гроссуляр . . . . .	126 $см^3/моль$
Анортит . . . . .	101 "
Волластонит . . . . .	40 "
Геленит . . . . .	90 "

Напишем реакцию с численными коэффициентами



Из уравнения следует, что при ходе реакции вправо происходит сильное увеличение объема:  $\Delta V = 311 - 252 = 59 \text{ см}^3/моль$ . Поскольку точная величина теплового эффекта реакции неизвестна, тангенс угла наклона моновариантной кривой ( $L$ ) не может быть определен. Судя по большой величине объемного эффекта, наклон кривой ( $L$ ) должен быть значителен и она должна пересечься с кривой ( $Gr$ ) при более высоком давлении в инвариантной точке (см. рис. 16, а). Фазы располагаем по обе стороны кривой ( $L$ ) в согласии с правилом креста.

### 3. Реакции без участия анортита или геленита

Переходя к более высокотемпературным полям диаграммы, мы должны учесть состав расплава в пятифазовом равновесии:  $An + Gr + Ge + Vol + L$ . Этот состав будет близок к эвтектическому, определенному для четырехфазового равновесия ( $Gr$ ). Он лежит почти на линии волластонит—гроссуляр (см. рис. 16, б), так что



реакцию  $Vol + Gr \rightleftharpoons L$  можно принять за псевдодвойную. Тогда четырехфазовые линии  $(An)$  и  $(Ge)$  совпадут и для реакции  $Vol + Gr \rightleftharpoons L$  будет безразлично, встретятся ли при этом геленит или анортит:  $(Ge)$  и  $(An)$   $Vol + Gr \rightleftharpoons L + (An \text{ или } Ge)$ .

Поскольку данные реакции представляют собой плавление, они идут направо при притоке тепла, объем же почти не меняется. Отсюда можно заключить, что линия  $(Ge)$   $(An)$  пойдет почти вертикально вверх, а фаза  $L$  будет располагаться вправо от этой линии (см. рис. 16, а).

#### 4. Реакция без участия волластонита

Остается построить последнюю, пятую, моновариантную кривую. Уравнение ее следующее:  $(Vol)Gr \rightleftharpoons An + Ge + L$ , реакция идет вправо с увеличением объема и притоком тепла (инконгруэнтное плавление граната).

Дивариантные трехфазовые комбинации изображены на концентрационных треугольниках в дивариантных полях диаграммы. При равновесности минеральных ассоциаций конноды, т. е. линий, связывающие равновесные фазы, не могут пересекаться друг с другом.

Таблица 11

Равновесные ассоциации в системе  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

Нонвариантные точки ( $\phi = 5$ )	Моновариантные кривые ( $\phi = 4$ )	Дивариантные поля ( $\phi = 3$ )
	$(Ge) Vol + Gr \rightleftharpoons L + An$ $(An) Vol + Gr \rightleftharpoons L + Ge$	$L + Vol + An$ $L + Gr + An$ $L + Gr + Ge$ $L + Vol + Ge$ $Gr + An - Ge$
$L + Gr + Vol + An + Ge$	$(Vol) Gr \rightleftharpoons L + An + Ge$	$L + Vol + An$ $L + An + Ge$ $L + Vol + Ge$
	$(Gr) L \rightleftharpoons Vol + An + Ge$	$Vol + An + Ge$
	$(L) Gr \rightleftharpoons Vol + An + Ge$	$Gr + Vol + An$ $Gr + An + Ge$ $Gr + Vol + Ge$

Из рассмотрения диаграммы следует, что геленит-анортит-волластонитовый роговик при повышении давления метаморфизуется в гранатовый роговик (содержащий волластонит и анортит, или анортит и геленит, или волластонит и геленит — в зависимости от исходного состава).

Повышение температуры при низких давлениях имеет обратный эффект, так что гроссуляр исчезает до начала плавления

и лишь при более высоких давлениях гроссуляр плавится инконгруентно. Поэтому знание этой системы имеет значение для оценки контактового метаморфизма глинисто-песчаных известняков (Грубенман, Ниггли, 1933). Как видим, даже для достаточно простой трехкомпонентной закрытой конденсированной системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  построение количественной  $P-T$ -диаграммы оказалось невыполнимой задачей. Однако построение качественной диаграммы все же очень полезно, так как изображение при помощи таких  $P-T$ -диаграмм и концентрационных фигур способствует пониманию разнообразных явлений при магматических процессах и метаморфизме горных пород.

Эти графические изображения подчиняются, как мы уже видели, определенным правилам, которые, в свою очередь, на схематическом чертеже представлены по немногим данным. Только такие правила, формулируемые более универсально, дают возможность рассматривать систему с большим, чем три, числом компонентов.

### ГЛАВА III

## ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

### § 29. Вводные замечания

Диаграммы химических потенциалов представляют частный случай диаграмм, изображающих зависимость состояний системы от двух каких-либо интенсивных факторов равновесия, а именно—они показывают зависимость минерального состава системы от величин химических потенциалов двух из ее компонентов. Особенно важны для нас диаграммы, показывающие зависимость парагенезисов от химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Так как химические потенциалы, подобно  $P$  и  $T$ , являются интенсивными параметрами, то диаграммы химических потенциалов имеют такое же строение, как и  $P-T$ -диаграммы, и все, что было сказано выше о последних, применимо и к  $\mu$ -диаграммам.

Учение о диаграммах химических потенциалов в применении к геологии развито академиком Д. С. Коржинским (1957), системы доказательств которого мы будем придерживаться при дальнейшем изложении.

Мы будем рассматривать парагенезисы системы из  $k_i$  виртуальных инертных компонентов в зависимости от потенциалов двух вполне подвижных ее компонентов  $f$  и  $g$ , при постоянных и произвольных внешних условиях  $P$ ,  $T$  и  $\mu$  других вполне подвижных компонентов. Поскольку для двух из в.п.к. ( $f$  и  $g$ ) допускается

изменение химических потенциалов, а остальные внешние условия принимаются постоянными, правило фаз получает форму

$$n = k_i + 2 - \phi.$$

Отсюда максимальное число минералов (при  $n=0$ )  $\phi = k_i + 2$ , т. е. невариантной является комбинация из  $k_i + 2$  фаз (точка), моновариантной — из  $k_i + 1$  фаз (кривая) и дивариантной — из  $k_i$  фаз (поле). Число моновариантных кривых  $k_i + 2$ , число дивариантных полей  $C_{k_i+2}^{k_i}$ .

### § 30. Диаграммы химических потенциалов $\mu_S - \mu_O$ тройной системы Fe—O—S.

Простейшими диаграммами химических потенциалов являются диаграммы для тройных систем, причем два компонента выбираются за независимые переменные; если мы будем считать их в.п.к., то тогда  $k_i=1$  и  $\phi_{\max}=3$ .

В качестве примера рассмотрим систему Fe—O—S. Она подробно разобрана А. Г. Бетехтиным (1955) и Д. С. Коржинским (1948). В ней встречаются следующие минералы:

Гематит . . . . .	$Fe_2O_3$ (Гем)
Магнетит . . . . .	$Fe_3O_4$ (Мт)
Самородное железо . . . . .	Fe (Жел)
Пирротин . . . . .	$FeS$ (Пирр)
Пирит . . . . .	$FeS_2$ (Пи)

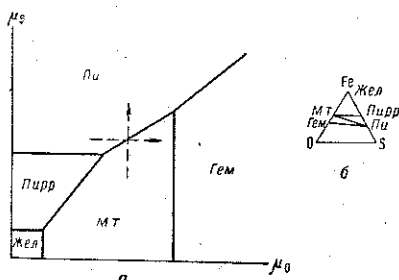
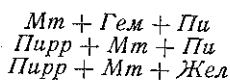


Рис. 17. Диаграмма химических потенциалов  $\mu_S - \mu_O$  для системы Fe—O—S

а — общее поле диаграммы; б — концентрационный треугольник

Из геологических наблюдений следует, что наиболее обычные парагенезисы  $Mt + Пирр$ ,  $Mt + Пи$ ,  $Гем + Пи$ , гораздо реже встречается парагенезис самородного железа с магнетитом и особенно с пирротинном, а ассоциация гематита с пирротинном совершенно неустойчива. В соответствии с такими наблюдениями произведена триангуляция в пределах концентрационной диаграммы (рис. 17, б). Однако очень часто можно наблюдать одновременное возникновение только одного из указанных минералов, что свидетельствует о вполне подвижном поведении двух из этих трех компонентов. Обычно при формировании руд наибольшую подвижность обнаруживает сера, подвижен также кислород, а железо инертно. Поэтому мы можем рассматривать нашу трехкомпонентную систему как сложенную одним инертным компонентом (Fe) и двумя вполне подвижным (O и S). Состояние этой системы в зависимости от химических потенциалов  $\mu_O$  и  $\mu_S$  может быть иллюстрировано диаграммой (см. рис. 17, а). Ее легко построить, исходя из концентрационного треугольника (см. рис. 17, б).

Как указано выше, невариантной (при постоянных  $P$  и  $T$ ) будет ассоциация  $k_i+2$  фаз, т. е. трех фаз. Таких тройных невариантных точек на нашей диаграмме будет три (в соответствии с тремя фазовыми треугольниками на концентрационной диаграмме):



От каждой из трех невариантных точек отходит по три моновариантных кривых, соответствующих устойчивости двуминеральных ассоциаций ( $k_i+1=2$ ). Направление этих моновариантных линий можно получить, если составить реакции превращения одних минералов данной системы в другие при условии сохранения содержания инертного компонента Fe с участием вполне подвижных компонентов. Для построения моновариантной кривой необходимо знать зависимость химических реакций от интенсивных факторов равновесия.

Обратимся к методу смещенных равновесий (Коржинский, 1957). Реакция будет обратимой в том случае, если изобарно-изотермный потенциал системы в обоих состояниях будет равен  $Z_0^I = Z_0^{II}$ , и если при изменении внешних условий соблюдалось равенство  $dZ_0^I = dZ_0^{II}$ , тогда согласно табл. 1

$$dZ_0^{II} - dZ_0^I = -(S^{II} - S^I) dT + (V^{II} - V^I) dP + \\ + \sum_a^e (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i - \sum_f^k (n_f^{II} - n_f^I) d\mu_f = 0.$$

Так как в силу равновесности состояния  $(\mu_i^{II} - \mu_i^I) = 0$ , то уравнение примет вид

$$-(S^{II} - S^I) dT + (V^{II} - V^I) dP - \sum_f^k (n_f^{II} - n_f^I) d\mu_f = 0.$$

Такова должна быть связь между изменениями интенсивных факторов равновесия, чтобы сохранилась обратимость реакции перехода. Если  $P$  и  $T$  остаются постоянными, то  $dP = dT = 0$  и

$$\sum_f^k (n_f^{II} - n_f^I) d\mu_f = 0.$$

Это уравнение можно интегрировать в том случае, если величины  $n_f \dots n_k$  не зависят от  $\mu_f \dots \mu_k$ , что имеет место при применении этого уравнения к кристаллическим фазам постоянного состава. Тогда будем иметь

$$\sum_f^k (n_f^{II} - n_f^I) \mu_f = \text{const.}$$

В этом уравнении  $(n_f^{II} - n_f^I)$  — изменения в содержании в. п. к. в твердых фазах, а  $\mu_f \dots \mu_k$  — химические потенциалы этих компонентов.

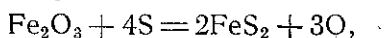
Таким образом, при какой-либо обратимой реакции сумма произведений изменений в содержании в.п.к. на химические потенциалы этих компонентов есть величина постоянная.

### § 31. Техника построения диаграммы химических потенциалов

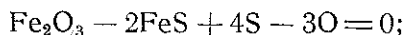
Приступим к построению диаграммы химических потенциалов, для чего в первую очередь рассчитаем все моновариантные реакции.

1. Моновариантные кривые вокруг неинвариантной точки ( $Gem + Mm + Пи$ ).

1. Моновариантная кривая  $Gem + Пи$



или



здесь

$$n_S^II - n_S^I = 4 - 0 = 4 \text{ и } n_O^II - n_O^I = 0 - 3 = -3,$$

следовательно,

$$4\mu_S - 3\mu_O = \text{const.}$$

Дифференцируя это равенство, получим тангенс угла наклона линии двуминерального равновесия  $Gem + Пи$

$$4d\mu_S - 3d\mu_O = 0,$$

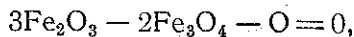
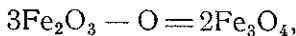
$$4d\mu_S = 3d\mu_O,$$

$$\frac{d\mu_S}{d\mu_O} = \frac{3}{4} = \text{tg } \alpha,$$

$$\alpha = 36^\circ 55' \approx 37^\circ.$$

Заметим, что отношение  $\frac{d\mu_g}{d\mu_f}$  будет положительным (как в данном примере), если поглощение одного в.п.к. сопровождается выделением другого, и оно будет отрицательным, если оба в.п.к. при реакции одновременно поглощаются либо выделяются. Если же в реакции участвует только один из двух виртуальных в.п.к., то отношение  $\frac{g}{f}$  становится равным 0 или  $\infty$ , т. е. соответствующая линия равновесия на  $\mu$ -диаграмме становится либо горизонтальной (если  $f=0$ ), либо вертикальной (если  $g=0$ ).

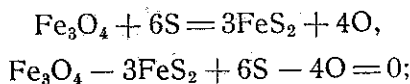
2. Моновариантная кривая  $Gem + Mm$



$$0d\mu_S - d\mu_O = 0, \quad 0d\mu_S = d\mu_O,$$

$$\frac{d\mu_S}{d\mu_O} = \frac{1}{0} = \infty, \quad \text{tg } \alpha = \infty, \quad \alpha = 90^\circ.$$

3. Моновариантная кривая  $Mm + \Pi u$



$$6d\mu_{\text{S}} - 4d\mu_{\text{O}} = 0,$$

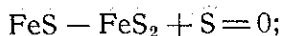
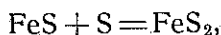
$$\frac{d\mu_{\text{S}}}{d\mu_{\text{O}}} = \frac{2}{3},$$

$$\alpha = 33^\circ 40'.$$

II. Моновариантные кривые вокруг инвариантной точки ( $\Pi u + Mm + \text{Пирр}$ ).

1. Моновариантная кривая  $Mm + \Pi u$  (см. выше).

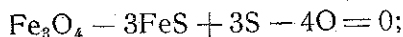
2. Моновариантная кривая  $\text{Пирр} + \Pi u$



$$d\mu_{\text{S}} + 0d\mu_{\text{O}} = 0,$$

$$\frac{d\mu_{\text{S}}}{d\mu_{\text{O}}} = \frac{0}{1} = 0, \quad \text{tg } \alpha = 0, \quad \alpha = 0^\circ.$$

3. Моновариантная кривая  $Mm + \text{Пирр}$



$$3d\mu_{\text{S}} - 4d\mu_{\text{O}} = 0,$$

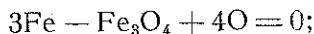
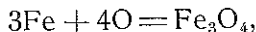
$$\frac{d\mu_{\text{S}}}{d\mu_{\text{O}}} = \frac{4}{3},$$

$$\alpha = 53^\circ.$$

III. Моновариантные кривые вокруг инвариантной точки ( $Mm + \text{Пирр} + \text{Жел}$ ).

1. Моновариантная кривая  $Mm + \text{Пирр}$  (см. выше).

2. Моновариантная кривая  $\text{Жел} + Mm$

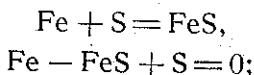


$$0d\mu_{\text{S}} + 4d\mu_{\text{O}} = 0,$$

$$\frac{d\mu_{\text{S}}}{d\mu_{\text{O}}} = \frac{4}{0} = \infty,$$

$$\alpha = 90^\circ.$$

### 3. Моновариантная кривая *Пирр + Жел*



$$d\mu_{\text{S}} + 0d\mu_{\text{O}} = 0,$$

$$\frac{d\mu_{\text{S}}}{d\mu_{\text{O}}} = \frac{0}{1} = 0,$$

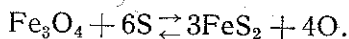
$$\alpha = 0^\circ.$$

Следует отметить, что при построении диаграмм химических потенциалов мы обычно не имеем данных о действительных величинах химических потенциалов, компонентов (отсчитываемых от какого-либо условного уровня), а поэтому расстояния между тройными инвариантными точками условны. Последовательность тройных точек может быть определена или из концентрационного треугольника (см. рис. 17, б), или из последовательности моновариантных реакций.

Диаграмма состоит из прямых линий, так как нами условно принималось, что все фазы имеют постоянный состав (даже пирротин). Однако для реакций между минералами переменного состава линии равновесия могут быть кривыми, если изменение химических потенциалов в.п.к. изменяет их содержание в минералах, а следовательно, и количества, участвующие в реакции.

Полученная диаграмма наглядно показывает характер зависимости рудных минералов железа от режима кислорода и серы. Так, необходимым условием для образования пирротина является низкий потенциал не только серы, но и кислорода.

Отметим еще одно важное обстоятельство, касающееся расположения фаз (минералов) по обе стороны моновариантной кривой. Для данной диаграммы это соотношение не играет роли, так как расположение фаз непосредственно следует из диаграммы, но в случае многофазных моновариантных кривых вопрос не решается так легко. В этих случаях следует прибегать к правилу креста. Так, например, чтобы решить, по какую сторону моновариантной кривой *Пи + Мт* должен быть расположен пирит, а по какую сторону магнетит, следует написать реакцию



Из этой реакции следует, что магнетит образуется из пирита с поглощением кислорода, т. е. он должен быть расположен вправо от центра креста, в сторону увеличения потенциала  $\mu_{\text{O}}$ . Наоборот, пирит образуется из магнетита с выделением кислорода, т. е. он должен располагаться влево от центра креста, в сторону уменьшения потенциала  $\mu_{\text{O}}$ . Точно так же можно рассуждать о расположении пирита и магнетита вверх и вниз от центра креста: вверх

будет расположен пирит, образующийся с поглощением серы, а вниз — магнетит, образующийся с выделением серы (см. рис. 17, а).

### § 32. Диаграммы химических потенциалов многокомпонентных систем

Для систем с числом компонентов более трех строятся пучковые  $\mu$ -диаграммы по принципу Скрейнемакерса. Метод составления таких диаграмм был разработан Д. С. Коржинским (1957). Наиболее наглядны диаграммы  $\mu_f - \mu_g$  при наличии в системе двух или трех виртуальных инертных компонентов (прямые или треугольники в пределах дивариантных полей); несколько менее наглядны, но все же хорошо читаемы диаграммы при четырех виртуальных инертных компонентах (тетраэдры).

В качестве примера разберем диаграмму химических потенциалов  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$  пятикомпонентной системы  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  для равновесных отношений между пятью минералами — доломитом, кальцитом, кварцем, тальком и тремолитом. Эта ассоциация хорошо известна для автометаморфических и контактовых процессов, связанных с основными изверженными породами. В этой системе три и.к. —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  и два в.п.к. —  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Ввиду сложности построения таких диаграмм предварительно познакомимся с некоторыми математическими приемами, облегчающими вычисление.

### § 33. Основные сведения из теории определителей

#### Определители второго и третьего порядков

Для составления уравнения реакции между минералами известного состава необходимо подобрать коэффициенты при формулах минералов так, чтобы содержание инертных компонентов в минералах правой и левой частей уравнения было одинаковым. В разобранных выше примерах подбор коэффициентов был несложен. Переходя к более сложным системам, мы должны воспользоваться математическими методами, лучше всего методом решения системы линейных уравнений при помощи детерминантов.

Познакомимся с некоторыми основами теории определителей.

Определителем *второго* порядка называется число  $\Delta$ , сопоставляемое таблице

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}; \quad (33.1)$$

например,

$$\begin{vmatrix} 2 & 7 \\ 3 & 5 \end{vmatrix} = 2 \cdot 5 - 3 \cdot 7 = -11.$$



Определителем *третьего* порядка называется число  $\Delta$ , сопоставляемое таблице

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} \quad (33.2)$$

по следующему правилу:

$$\Delta = a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix} \quad (33.3)$$

Чтобы из матрицы (33.2) получить определители второго порядка (миноры), на которые множатся однобуквенные выражения  $a_1, -b_1, c_1$  в формуле (33.3), надо вычеркнуть из таблицы тот столбец и ту строку, на пересечении которых стоит соответствующая буква. Знаки в выражении (33.3) зависят от четности или нечетности столбца или строки и ставятся попеременно: +, —, +.

*Пример.* Вычислить определитель

$$\begin{vmatrix} -2 & -1 & -3 \\ -1 & 4 & 6 \\ 1 & 5 & 9 \end{vmatrix};$$

имеем

$$\begin{vmatrix} -2 & -1 & -3 \\ -1 & 4 & 6 \\ 1 & 5 & 9 \end{vmatrix} = -2 \begin{vmatrix} 4 & 6 \\ 5 & 9 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} -1 & 6 \\ 1 & 9 \end{vmatrix} - 3 \begin{vmatrix} -1 & 4 \\ 1 & 5 \end{vmatrix} = \\ = -2 \cdot 6 + 1 \cdot (-15) - 3 \cdot (-9) = 0.$$

Вообще, определитель может быть раскрыт по членам любой строки или любого столбца. Для этого каждый член выбранной строки или столбца умножается на минор, который получается из данного вычеркиванием из него строки и ряда данного члена. Знаки берутся попеременно.

Некоторые свойства определителей

1. Величина определителя не изменится, если каждую строку заменить столбцом с тем же номером

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix}. \quad (33.4)$$

2. Если все члены одного из рядов или одной из строк определителя равны нулю, то и весь определитель равен нулю.

3. Общий множитель всех элементов одной строки (или одного столбца) можно вынести за знак определителя

$$\begin{vmatrix} ma_1 & b_1 & c_1 \\ ma_2 & b_2 & c_2 \\ ma_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = m \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}. \quad (33.5)$$

4. Если ко всем элементам какого-либо столбца прибавить слагаемые, пропорциональные соответствующим элементам другого столбца, то новый определитель равен старому. То же для строк.

*Пример.*

$$\begin{vmatrix} 2 & -1 & 3 \\ 4 & 1 & -3 \\ 5 & 0 & 2 \end{vmatrix} = 2 \begin{vmatrix} 1 & -3 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 4 & -3 \\ 5 & 2 \end{vmatrix} + 3 \begin{vmatrix} 4 & 1 \\ 5 & 0 \end{vmatrix} = \\ = 2 \cdot 2 + 1 \cdot 23 + 3 \cdot (-5) = 12.$$

Прибавив к элементам первой строки элементы второй, будем иметь

$$\Delta = \begin{vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 4 & 1 & -3 \\ 5 & 0 & 2 \end{vmatrix} = 6 \begin{vmatrix} 1 & -3 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} 4 & -3 \\ 5 & 2 \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 4 & 1 \\ 5 & 0 \end{vmatrix} = \\ = 6 \cdot 2 = 12.$$

Нужный ответ получается быстрее и проще.

**Практический прием вычисления определителей**

Намечаем строку (или столбец), по элементам которой будем вести разложение. Желательно, чтобы там был нуль. Прием имеет целью создать в избранной строке новые нули. Для этого применяем вышеизложенное свойство (4)

*Пример.* Вычислить определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & 5 & 3 \\ 0 & 6 & 2 \\ 7 & 3 & -1 \end{vmatrix}.$$

Разложим его по элементам второй строки (в ней уже есть один нуль). Вычитая из элементов второго столбца утроенные элементы третьего, получим строку с одним ненулевым элементом

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & -4 & 3 \\ 0 & 0 & 2 \\ 7 & 6 & -1 \end{vmatrix} = -2 \begin{vmatrix} 2 & -4 \\ 7 & 6 \end{vmatrix} = -80.$$

**Определители высшего порядка**

Все сказанное выше об определителях третьего порядка распространяется на определители четвертого, пятого и т. д. порядков, которые вводятся следующим образом.

Определитель *четвертого* порядка.

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 & d_3 \\ a_4 & b_4 & c_4 & d_4 \end{vmatrix}, \quad (33.6)$$

или

$$a_1 A_1 + b_1 B_1 + c_1 C_1 + d_1 D_1,$$

где

$$A_1 = \begin{vmatrix} b_2 & c_2 & d_2 \\ b_3 & c_3 & d_3 \\ b_4 & c_4 & d_4 \end{vmatrix}; \quad B_1 = - \begin{vmatrix} a_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & c_3 & d_3 \\ a_4 & c_4 & d_4 \end{vmatrix}; \quad C_1 = \begin{vmatrix} a_2 & b_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & d_3 \\ a_4 & b_4 & d_4 \end{vmatrix};$$

$$D_1 = - \begin{vmatrix} a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \\ a_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix}. \quad (33.7)$$

*Пример.* Вычислить определитель четвертого порядка

$$\Delta = \begin{vmatrix} 6 & 3 & 0 & 3 \\ 4 & 4 & 2 & 1 \\ 0 & 4 & 4 & 2 \\ 7 & 7 & 8 & 5 \end{vmatrix}$$

Решение

$$A_1 = \begin{vmatrix} 4 & 2 & 1 \\ 4 & 4 & 2 \\ 7 & 8 & 5 \end{vmatrix} = 8; \quad B_1 = - \begin{vmatrix} 4 & 2 & 1 \\ 0 & 4 & 2 \\ 7 & 8 & 5 \end{vmatrix} = -16;$$

$$D_1 = - \begin{vmatrix} 4 & 4 & 2 \\ 0 & 4 & 4 \\ 7 & 7 & 8 \end{vmatrix} = -72$$

(так как  $c_1 = 0$ , то  $C_1$  вычислять не нужно);

$$\Delta = 6 \cdot 8 + 3 \cdot (-16) + 3 \cdot (-72) = -216.$$

Для определителей высших порядков остается в силе все, сказанное об определителях третьего порядка.

### Метод составления определителей для расчета реакций в многокомпонентных системах Д. С. Коржинского

Д. С. Коржинский предложил легкий и удобный способ применения метода детерминантов к вычислению уравнений реакций в многокомпонентных системах.

Пусть в системе из трех виртуальных инертных компонентов  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  в зависимости от величины двух интенсивных факторов равновесия ( $T$  и  $P$  или  $\mu$  двух в.п.к.) при постоянстве других внешних условий возможно одновременное существование до пяти минералов —  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ . Пусть составы этих минералов в отношении виртуальных и.к. при пренебрежении всеми прочими компонентами выражаются так:

$$A = x_A X + y_A Y + z_A Z$$

$$B = x_B X + y_B Y + z_B Z$$

$$C = x_C X + y_C Y + z_C Z$$

$$D = x_D X + y_D Y + z_D Z$$

$$E = x_E X + y_E Y + z_E Z.$$

Здесь  $X, Y, Z$  выражают единичные количества разных компонентов, рассматриваемых как алгебраические величины;  $x_A, x_B, \dots, y_A, y_B, \dots$  — представляют числовые коэффициенты;  $A, B, \dots, E$  — единичные количества минералов. Для расчета всех реакций между данными пятью минералами Д. С. Коржинский рекомендует составлять прямоугольную таблицу — *матрицу пучка*.

$A$	$x_A$	$y_A$	$z_A$
$B$	$x_B$	$y_B$	$z_B$
$C$	$x_C$	$y_C$	$z_C$
$D$	$x_D$	$y_D$	$z_D$
$E$	$x_E$	$y_E$	$z_E$

В этой матрице число строк на единицу превышает число столбцов. Поочередным вычеркиванием из этой матрицы пучка по одной строке получаем пять определителей, в которых первый столбец представлен символами минералов. Величина каждого из этих определителей, как легко показать, равна нулю. Развертывание этих определителей и дает уравнения всех пяти реакций, возможных между пятью минералами. Так, для реакции ( $A$ ), протекающей без участия минерала  $A$ , определитель получится вычеркиванием из матрицы строки  $A$ .

$$(A) = \begin{vmatrix} B & x_B & y_B & z_B \\ C & x_C & y_C & z_C \\ D & x_D & y_D & z_D \\ E & x_E & y_E & z_E \end{vmatrix} = 0.$$

### § 34. Диаграмма химических потенциалов $H_2O-CO_2$ для системы $SiO_2-CaO-MgO-H_2O-CO_2$

За в. п. к. принимаем  $H_2O$  и  $CO_2$ ; за и. к. —  $SiO_2, CaO$  и  $MgO$ ;  $P$  и  $T$  — постоянны.

При  $k_i=3$  будем иметь следующие равновесные комбинации фаз:

- инвариантная ассоциация  $\phi=5$  (точка);
- моновариантная ассоциация  $\phi=4$  (линия);
- дивариантная ассоциация  $\phi=3$  (поле).

Рассматриваемые минералы имеют следующий состав:

Кальцит . . . . .	$CaCO_3$	( $Ka$ )
Доломит . . . . .	$CaMg[CO_3]_2$	( $Дол$ )
Тальк . . . . .	$H_2Mg_3Si_4O_{12}$	( $Ta$ )
Тремолит . . . . .	$H_2Mg_5Ca_2Si_8O_{24}$	( $Тр$ )
Кварц . . . . .	$SiO_2$	( $Кв$ )

Для построения пучка составим таблицу состава минералов инвариантной ассоциации

Минералы	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Кальцит . . . . .	0	0	1	1	0
Доломит . . . . .	0	1	1	2	0
Тальк . . . . .	4	3	0	0	1
Тремолит . . . . .	8	5	2	0	1
Кварц . . . . .	1	0	0	0	0

Отделенная жирной чертой часть таблицы представляет матрицу пучка:

Кальцит . . . . .	001
Доломит . . . . .	011
Тальк . . . . .	430
Тремолит . . . . .	852
Кварц . . . . .	100

Далее прибегаем к методу расчета Д. С. Коржинского. Вычеркиваем из этой матрицы по очереди по одной строке и приравниваем нулю получающиеся квадратные матрицы (детерминанты). Решая их, получаем уравнения всех реакций, возможных между данными минералами.

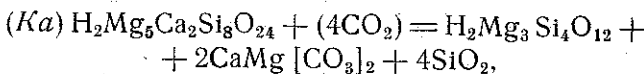
1. Реакция без участия кальцита

$$(Ka) = \begin{vmatrix} \text{Дол} & 011 \\ \text{Та} & 430 \\ \text{Тр} & 852 \\ \text{Кв} & 100 \end{vmatrix} = \text{Дол} \begin{vmatrix} 430 \\ 852 \\ 100 \end{vmatrix} - \text{Та} \begin{vmatrix} 011 \\ 852 \\ 100 \end{vmatrix} + \text{Тр} \begin{vmatrix} 011 \\ 430 \\ 100 \end{vmatrix} - \\ - \text{Кв} \begin{vmatrix} 011 \\ 430 \\ 852 \end{vmatrix} = \text{Дол} \left\{ 4 \begin{vmatrix} 5 & 2 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} - 3 \begin{vmatrix} 8 & 2 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \right\} - \text{Та} \left\{ -1 \begin{vmatrix} 8 & 2 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 8 & 5 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \right\} + \\ + \text{Тр} \left\{ -1 \begin{vmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 4 & 3 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \right\} - \text{Кв} \left\{ -1 \begin{vmatrix} 4 & 0 \\ 8 & 2 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 4 & 3 \\ 8 & 5 \end{vmatrix} \right\} = \\ = \text{Дол} \{ (-3) \cdot (-2) \} - \text{Та} \{ (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-5) \} + \text{Тр} \{ -3 \} - \\ - \text{Кв} \{ (-1) \cdot 8 + 1 \cdot (-4) \} = 6\text{Дол} + 3\text{Та} - 3\text{Тр} + 12\text{Кв} = 0, \\ 6\text{Дол} + 3\text{Та} + 12\text{Кв} = 3\text{Тр}$$

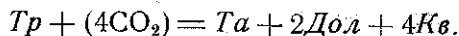
или

$$2\text{Дол} + \text{Та} + 4\text{Кв} = \text{Тр}.$$

Подставляя в последнее выражение формулы минералов и уравновешивая содержание в обеих частях уравнения в. п. к., получим полное уравнение реакции



т. е.



## 2. Реакция без участия доломита

Дальнейшие вычисления других реакций можно делать тем же способом или же можно использовать приведенные выше данные о свойствах определителей и путем комбинирования горизонтальных строк или вертикальных столбцов добиваться уменьшения порядка определителя. Основан этот метод на том, что если в какой-либо строке или столбце определителя все члены, кроме одного, равны нулю, то можно вычеркнуть строку и столбец, содержащие этот член, умножив получившийся определитель более низкого ранга на этот член со знаком плюс или минус, в зависимости от нечетности или четности места, занимаемого этим членом в определителе.

Так, для реакции (Дол) проводим следующее сокращенное вычисление. В четвертом столбце определителя заменяем 2 на 0, для чего вычитаем из третьей строки удвоенную первую. Получаем:

$$(Дол) = \begin{vmatrix} Ка & 001 \\ Та & 430 \\ Тр & 852 \\ Кв & 100 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ка & 001 \\ Та & 430 \\ (Тр - 2Ка) & 850 \\ Кв & 100 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} Та & 43 \\ (Тр - 2Ка) & 85 \\ Кв & 10 \end{vmatrix}.$$

Далее вычитаем из первой строки учетверенную третью строку, а из второй строки увосьмеренную третью строку. Получаем:

$$-1 \begin{vmatrix} Та & 43 \\ (Тр - 2Ка) & 85 \\ Кв & 10 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} (Та - 4Кв) & 03 \\ (Тр - 2Ка - 8Кв) & 05 \\ Кв & 10 \end{vmatrix} =$$

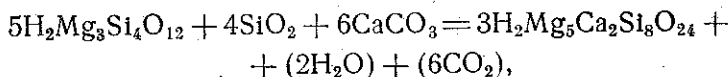
$$= (-1) \cdot (-1) \begin{vmatrix} (Та - 4Кв) & 3 \\ (Тр - 2Ка - 8Кв) & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (Та - 4Кв) & 3 \\ (Тр - 2Ка - 8Кв) & 5 \end{vmatrix}.$$

Раскрываем определитель второго порядка

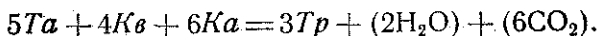
$$5Та - 20Кв - 3Тр + 6Ка + 24Кв = 0$$

$$5Та + 6Ка + 4Кв = 3Тр.$$

Отсюда полное уравнение реакции (Дол):



т. е.

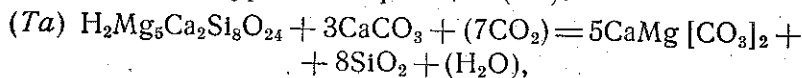


### 3. Реакция без участия галька

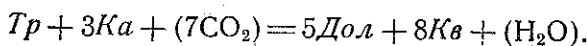
Третья реакция (*Ta*) рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 (Ta) &= \begin{vmatrix} Ka & 001 \\ Дол & 011 \\ Тр & 852 \\ Кв & 100 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ka & 001 \\ (Дол - Ka) & 010 \\ (Тр - 2Ka) & 850 \\ Кв & 100 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} (Дол - Ka) & 01 \\ (Тр - 2Ka) & 85 \\ Кв & 10 \end{vmatrix} = \\
 &= -1 \begin{vmatrix} (Дол - Ka) & 01 \\ (Тр - 2Ka - 8Кв) & 05 \\ Кв & 10 \end{vmatrix} = \\
 &= (-1) \cdot (-1) \begin{vmatrix} (Дол - Ka) & 1 \\ (Тр - 2Ka - 8Кв) & 5 \end{vmatrix} = \\
 &= 5Дол - 5Ka - Тр + 2Ka + 8Кв = 0, \\
 &Тр + 3Ka = 5Дол + 8Кв.
 \end{aligned}$$

Отсюда полное уравнение реакции (*Ta*):

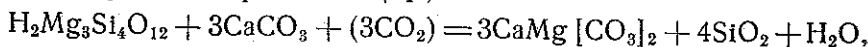


т. е.

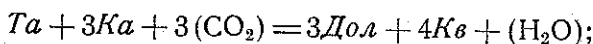


### 4. Реакции без участия тремолита и кварца

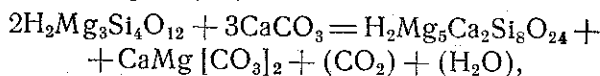
Для реакции тремолита (*Тр*):



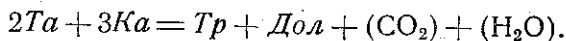
т. е.



для реакции кварца (*Кв*):



т. е.



Эти уравнения позволяют установить направления моновариантных линий на диаграмме  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$  (рис. 18, а)

а) линия (*Ka*)

$$\begin{aligned}
 0d\mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 4d\mu_{\text{CO}_2}, \\
 \text{tg } \alpha &= \frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = \frac{4}{0} = \infty, \quad \alpha = 90^\circ;
 \end{aligned}$$

б) линия (*Дол*)

$$\begin{aligned}
 -2d\mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 6d\mu_{\text{CO}_2}, \\
 \text{tg } \alpha &= \frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = -\frac{6}{2} = -3, \quad \alpha = -71^\circ 40';
 \end{aligned}$$

в) линия (Ta)

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 7d\mu_{\text{CO}_2},$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = 7, \quad \alpha = 81^\circ 50';$$

г) линия (Tr)

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 3d\mu_{\text{CO}_2},$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = 3, \quad \alpha = 71^\circ 40';$$

д) линия (Kв)

$$-d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = d\mu_{\text{CO}_2},$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = -1, \quad \alpha = -45^\circ.$$

На основании вычисленных углов можно построить пучок моновариантных линий вокруг инвариантной точки. Около каждой

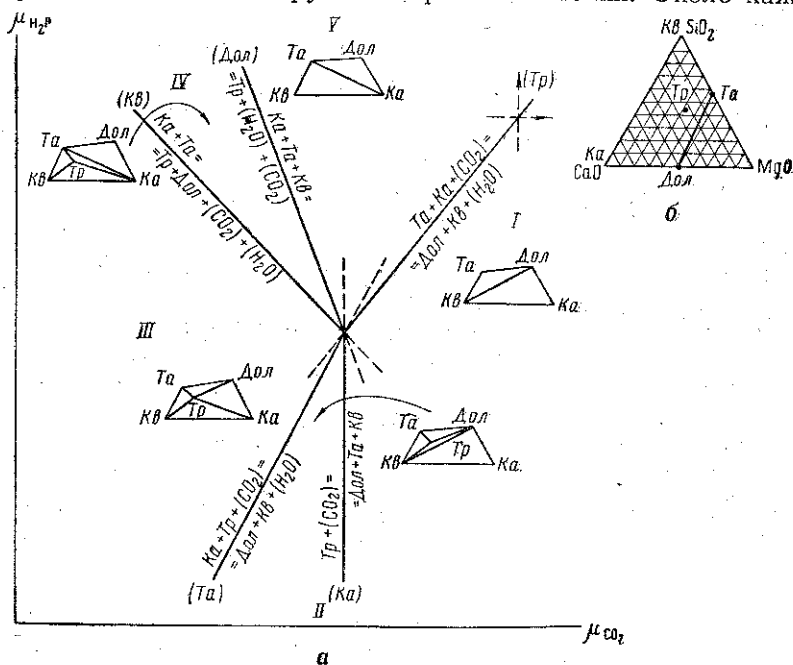


Рис. 18. Диаграмма химических потенциалов  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$  для системы  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

линии пишем соответствующую ей реакцию, причем каждая часть уравнения должна быть написана с той стороны линии равновесия, с которой выражаемая этой частью минеральная ассоциация становится устойчивой. При выборе стороны пользуемся правилом креста. Так, например, для реакции (Tr)  $\text{Ta} + \text{Ka} + (\text{CO}_2) = \text{Dol} +$



+Kв+(H<sub>2</sub>O) направо от моновариантной линии, т. е. в сторону возрастания потенциала CO<sub>2</sub>, будет устойчива ассоциация Дол+Kв, образующаяся с поглощением CO<sub>2</sub>, а налево от моновариантной линии устойчива ассоциация Та+Ка, образующаяся с выделением CO<sub>2</sub>. Руководствуясь этим правилом, пишем моновариантные реакции вдоль всех линий пучка.

Теперь надо определить, какие части моновариантных линий около неинвариантной точки будут стабильными, а какие метастабильными. Для этого прибегаем к правилу Скрейнмаккера, которое заключается в следующем. Предположим, что стабильная часть линии реакции (Тр) будет расположена выше неинвариантной точки, т. е. ассоциация Дол+Кв будет устойчива по правую сторону этой линии и неустойчива по левую. Тогда в равновесиях (Ка) и (Та), в которых также участвуют ассоциации Дол+Кв, устойчивые части лучей (Ка) и (Та) должны находиться на полуплоскости Дол+Кв, т. е. правее и ниже луча (Тр) (см. рис. 18, а). Это правило должно применяться для любого моновариантного равновесия.

Заметим, что если за стабильное направление реакции (Тр) выбрать луч, направленный влево и вниз, то стабильной полуплоскостью Дол+Кв будет полуплоскость, расположенная левее и выше линии (Тр); т. е. произойдет поворот всей диаграммы на 180°.

После проведения всех моновариантных линий и обозначения реакций для каждого дивариантного поля надо построить треугольники устойчивых парагенезисов. Рассматриваемый случай системы из пяти минералов Ка, Дол, Та, Тр, Кв отвечает случаю 2 (см. § 27), когда пять фаз образуют четырехугольник Ка—Дол—Та—Кв с одной находящейся внутри точкой Тр. Из четырех фазовых моновариантных реакций две относятся к типу (три фазы  $\rightleftharpoons$  одна фаза) — это реакции (Ка) и (Дол) и три — к типу (две фазы  $\rightleftharpoons$  две фазы) — это реакции (Та), (Тр) и (Кв). Поля I и V содержат только по две устойчивые трехфазовые комбинации, а именно: поле I — Ка, Дол, Кв и Дол, Кв, Та; поле V — Ка, Та, Кв и Ка, Дол, Та; поля же II, III и IV содержат по четыре устойчивые трехфазовые комбинации каждая.

### § 35. Мультисистемы (системы с отрицательным числом степеней свободы)

Д. С. Коржинский (1957) ввел понятие о мультисистемах. Под мультисистемами он понимает системы, которые обладают отрицательными степенями свободы. По правилу Гиббса, максимальное число фаз (при  $n=0$ )  $\phi_{\text{макс}}=k+2$ . Но если в системе возможное число фаз будет превышать  $k+2$ , а таковы, по-видимому, многие природные системы, то тогда

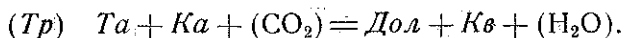
$$n = k + 2 - \phi < 0.$$

Построение диаграмм состояния для мультисистем наиболее просто в том случае, когда рассматривается зависимость состояния системы от химических потенциалов двух в. п. к. при постоянстве других интенсивных факторов равновесия ( $T$ ,  $P$ , химические потенциалы других в. п. к.).

Одновременное равновесное сосуществование всех фаз такой системы невозможно. Выше, при описании системы Fe—O—S (см. § 30), мы имели аналогичный случай, когда на диаграмме появляется несколько неинвариантных точек и одновременное равновесное сосуществование всех фаз невозможно, например, железо неравновесно с гематитом или пиритом, пирротин неравновесен с гематитом.

Диаграмма мультисистемы строится по тому же принципу, что и обычная однопучковая диаграмма (см. § 34). После построения первого пучка на продолжении одной из моновариантных линий строится второй пучок. Так, например, на диаграмме (см. рис. 17, а) на продолжении линии  $Pu + (O) = Mt + (S)$ , идущей от неинвариантной точки ( $Purr$ ,  $Mt$ ,  $Pu$ ), располагается неинвариантная точка ( $Pu$ ,  $Mt$ ,  $Gem$ ) со своим собственным пучком моновариантных линий.

Если в рассмотренной системе из трех и. к. MgO—SiO<sub>2</sub>—CaO к пяти рассмотренным фазам прибавить еще одну — серпентин ( $Cn$ ), то получим мультисистему с одной отрицательной степенью свободы  $n = 3 + 2 - 6 = -1$ . Реакция в этой системе, идущая без участия серпентина, будет отвечать реакции ( $Tr$ ) выше разобранных системы MgO—SiO<sub>2</sub>—CaO, а именно:



Таким образом, новая неинвариантная (вторая) точка мультидиаграммы будет лежать на продолжении луча ( $Tr$ ) диаграммы, приведенной на рис. 18.

Расстояние до новой неинвариантной точки на диаграмме мультисистемы берется условным. Около новой неинвариантной точки строится свой пучок из пяти моновариантных линий, затем строится третий пучок и т. д. до шестого пучка включительно.

Чертежи мультисистем имеются во многих работах Д. С. Коржинского и В. С. Соболева, в частности упоминаемая здесь диаграмма химических потенциалов  $\mu_{CO_2}$ — $\mu_{H_2O}$  для равновесных отношений между шестью минералами приведена в книге Д. С. Коржинского «Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов».

Построение мультидиаграмм принципиально ничем не отличается от построения простых однопучковых диаграмм. Числа элементов (точек, линий и т. д.) на диаграммах мультисистем приведены в табл. 13 (по Д. С. Коржинскому).

Число элементов в диаграммах мультисистем

Число степеней свободы	Общее число фаз	Число точек (пучков) $C_{\kappa+2-p}^{\kappa+2}$	Число линий $C_{\kappa+2-p}^{\kappa+1}$	Число точек на одну линию	Число геометрически независимых параметров диаграммы
$n = 0$	$\kappa + 2$ [5]	1	$\kappa + 2$ [5]	1	$2 + (\kappa + 2)$ [7]
$n = -1$	$\kappa + 3$ [6]	$\kappa + 3$ [6]	$\frac{(\kappa + 2)(\kappa + 3)}{2}$ [15]	2	$2 + 2(\kappa + 2)$ [12]
$n = -2$	$\kappa + 4$ [7]	$\frac{(\kappa + 3)(\kappa + 4)}{2}$ [21]	$\frac{(\kappa + 2)(\kappa + 3) \times (\kappa + 4)}{2 \cdot 3}$ [35]	3	$2 + 3(\kappa + 2)$ [17]
$n = -3$	$\kappa + 5$ [8]	$\frac{(\kappa + 3)(\kappa + 4) \times (\kappa + 5)}{2 \cdot 3}$ [56]	$\frac{(\kappa + 2)(\kappa + 3) \times (\kappa + 4) \times (\kappa + 5)}{2 \cdot 3 \cdot 4}$ [70]	4	$2 + 4(\kappa + 2)$ [22]
$n = -4$	$\kappa + 6$ [9]	$\frac{(\kappa + 6)!}{(\kappa + 2)! \cdot 4!}$ [126]	$\frac{(\kappa + 6)!}{(\kappa + 1)! \cdot 5!}$ [126]	5	$2 + 5(\kappa + 2)$ [27]
$n = -5$	$\kappa + 7$ [10]	$\frac{(\kappa + 7)!}{(\kappa + 2)! \cdot 5!}$ [252]	$\frac{(\kappa + 7)!}{(\kappa + 1)! \cdot 6!}$ [210]	6	$2 + 6(\kappa + 2)$ [32]

Примечание. В квадратных скобках приведены значения для случая  $\kappa = 3$ .

## ГЛАВА IV

## ДИАГРАММЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ И Eh—pH-ДИАГРАММЫ

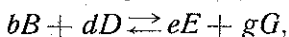
### § 36. Закон действия масс. Константы равновесия

В этой главе рассматривается построение диаграмм парциального давления и диаграмм окислительно-восстановительных реакций. Подобные диаграммы для низких температур и давления были построены в последнее время многими учеными для различных минеральных систем, и эти исследования были затем обобщены Р. Гаррелсом (1962).

В настоящей главе мы рассмотрим как такие диаграммы, так и некоторые аналогичные построения для высоких температур. В основе всех этих построений лежит закон действия масс. К этому закону мы уже прибегали ранее (см. гл. III), однако там мы не обращались непосредственно к определению констант равновесия и к другим формулам, непосредственно вытекающим из этого закона.

Направление химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Когда система находится в равновесии, это означает, что скорость протекания реакции вправо и влево одинакова. Таким образом, зависимость между концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции может быть сформулирована так: *при данной температуре и давлении отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ, где концентрации возведены в степени, равные числовому коэффициенту соответствующего реагента, есть величина постоянная*. Эта постоянная величина носит название константы равновесия.

Если в результате реакции между  $b$  молями вещества  $B$  и  $d$  молями вещества  $D$  наступает равновесие с продуктами реакции между  $e$  молями вещества  $E$  и  $g$  молями вещества  $G$ , т. е. если



то константа равновесия

$$K_c = \frac{C_E^e \cdot C_G^g}{C_B^b \cdot C_D^d}, \quad (36.1)$$

где  $C$  — концентрация, выраженная в молях на литр.

Для идеальных газов, исходя из соотношения (9.13)  $C_i = \frac{p_i}{RT}$ , имеем константу равновесия:

$$K_p = \frac{p_E^e \cdot p_G^g}{p_B^b \cdot p_D^d}, \quad (36.2)$$

где  $p$  — парциальное давление.

Для реальных растворов константа равновесия равна

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_G^g}{a_B^b \cdot a_D^d}, \quad (36.3)$$

где  $a$  — активность компонентов.

Наконец, для реальных газов

$$K_f = \frac{f_E^e \cdot f_G^g}{f_B^b \cdot f_D^d}, \quad (36.4)$$

где  $f$  — фугитивность.

Все эти соотношения, связывающие концентрацию, парциальные давления, активности или фугитивности компонентов в

выражения констант равновесия  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_a$  и  $K_f$ , носят название *закона действия масс* (или *закона действующих масс*). Константы равновесия зависят как от температуры, так и от давления.

### § 37. Стандартная свободная энергия образования

Если рассматривать химические реакции с точки зрения изменения их энергии, то может быть дано другое определение равновесия.

*Равновесие наступает тогда, когда выделившаяся или поглощенная при реакции свободная энергия  $F$  (см. § 13) равна нулю.*

Для дальнейших расчетов полезно ввести понятие о *стандартной свободной энергии образования  $\Delta F^\circ$* , т. е. об энергии реакции образования из простых веществ в *стандартных условиях* ( $T=25^\circ$ ,  $P=1$  атм при активности, равной единице) одного моля вещества в его стандартном состоянии\*.

Стандартным состоянием мы будем называть такое состояние (твердое, жидкое или газообразное), при котором в стандартных условиях данное вещество устойчиво. Стандартная свободная энергия реакции есть сумма свободных энергий образования продуктов реакции минус сумма свободных энергий образования исходных реагирующих веществ (в их стандартном состоянии).

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = \sum \Delta F_{\text{конеч}}^\circ - \sum \Delta F_{\text{нач}}^\circ. \quad (37.1)$$

Стандартная свободная энергия связана с константой равновесия следующим равенством

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = -RT \ln K. \quad (37.2)$$

Для большинства реакций при  $25^\circ\text{C}$  и  $1$  атм

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = -1,364 \lg K. \quad (37.3)$$

### § 38. Реакции с участием растворенных компонентов

**Роль рН.** Активность водородных ионов  $a_{\text{H}^+}$ , участвующих в реакциях с растворенными компонентами, выгодно использовать как одну из характеристических переменных, с тем чтобы при сравнении различных реакций существовала общая для всех контрольная величина активности

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (38.1)$$

Число реакций, которые могут быть выражены через рН в качестве переменной величины, весьма значительно. Сюда относятся реакции с участием не только окислов, гидроокислов и основных солей, но также карбонатов, силикатов и сульфидов.

\* Так как часто изменение функции  $F$  мало отличается от изменения функции  $Z$ , особенно для процессов с участием твердых и жидких тел, то  $\Delta F$  можно заменить без большой погрешности на  $\Delta Z$ .

Роль Eh. Окислительный потенциал Eh можно использовать для сравнения условий равновесия между различными веществами, главным образом для изучения окислительно-восстановительных реакций.

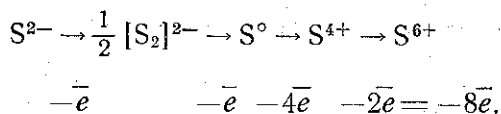
### § 39. Окислительно-восстановительные реакции

Все процессы неорганической химии можно разбить на два типа:

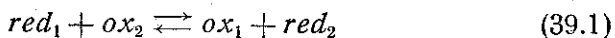
- 1) идущие без изменения валентности и
- 2) идущие с изменением валентности, т. е. окислительно-восстановительные.

Сущность процесса окисления состоит в потере электронов окисляющимся веществом (в повышении валентности). Наоборот, сущность восстановления состоит в присоединении электронов восстанавливаемому веществу (в понижении валентности).

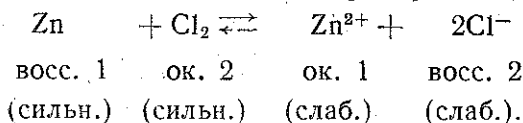
Например, последовательное окисление серы имеет вид:



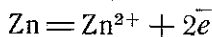
Таким образом, от состояния двухвалентного аниона серы до состояния шестивалентного катиона происходит потеря восьми электронов. В общей окислительно-восстановительной реакции идет взаимодействие между двумя частными сопряженными парами (полуреакциями или полуэлементами): восстановитель 1 + окислитель 2  $\rightleftharpoons$  окислитель 1 + восстановитель 2



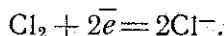
(red — редукция, ox — оксидация), например:



Здесь атомы цинка окисляются в катионы цинка, а атомы хлора восстанавливаются до анионов хлора. Всю эту реакцию можно рассматривать как сумму двух процессов: окисления атома цинка и ион цинка с потерей двух электронов:



и как восстановление атома хлора до аниона, которое сопровождается приобретением двух электронов:



Каждая из этих двух половинных реакций называется полуэлементом или полуреакцией.

Сильным окислителем является тот, который легко принимает электроны, а сильным восстановителем — который легко отдает электроны. В сопряженной частной окислительно-восстановительной системе сильному окислителю (например,  $\text{Cl}_2$ ) соответствует слабый восстановитель ( $\text{Cl}^-$ ), а слабому окислителю ( $\text{Zn}^{2+}$ ) — сильный восстановитель ( $\text{Zn}$ ). Относительная сила окислителей и восстановителей оценивается величиной их *окислительно-восстановительного потенциала*  $E_h$ . Величина  $E_h$  зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм данной частной системы.

Величина  $E_h$  любой частной системы выводится термодинамическим методом и выражается уравнением Нернста

$$E_h = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} + \text{const}, \quad (39.2)$$

где  $R = 8,315 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль} = 1,987 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ ;  
 $F = 96493 \text{ К/г} \cdot \text{эkv} = 23,06 \text{ ккал/в} \cdot \text{г} \cdot \text{эkv}$  (число Фарадея)  
 $T$  — абсолютная температура;  
 $n$  — число электронов, принимаемых или отдаваемых одной элементарной частицей, участвующей в окислительно-восстановительной реакции;  
 $a_{ox}$  и  $a_{red}$  — величины активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе.

Если подставить в уравнение (39.2) значения  $R$  и  $F$ , принять  $T = 293^\circ$  ( $20^\circ \text{C}$ ) и перейти от натуральных к десятичным логарифмам, то уравнение будет иметь вид:

$$E_h = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} + \text{const};$$

постоянная величина в этом уравнении представляет *потенциал реакции в стандартных условиях*  $E^\circ$

$$E_h = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (39.3)$$

Часто встречаются окислительно-восстановительные реакции, которые идут лишь при участии ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . В подобных случаях в уравнение Нернста вводится величина активности этих веществ.

Между стандартной свободной энергией реакции  $\Delta F^\circ$  и стандартным потенциалом  $E^\circ$  существует соотношение

$$\Delta F^\circ_{\text{реак}} = E^\circ_{\text{реак}} nF. \quad (39.4)$$

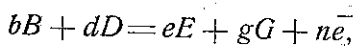
Комбинируя уравнения (37.3) и (39.4), получаем:

$$-1,364 \lg K = E^\circ_{\text{реак}} nF,$$

т. е.

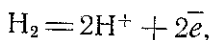
$$E^\circ_{\text{реак}} = -\frac{1,364}{n \cdot F} \lg K. \quad (39.5)$$

Можно вывести следующее обобщенное соотношение, пригодное для любой полуреакции, потенциал которой измеряется в сравнении с водородным полуэлементом



$$E_h = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_E^e \cdot a_G^g}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad (39.6)$$

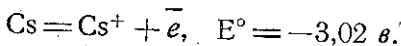
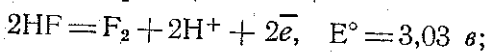
Окислительно-восстановительный потенциал — это относительная величина. Стандартом ее служит реакция



т. е. реакция удаления электронов из атома водорода или окисления водорода в водородные ионы. Окислительный потенциал  $E^\circ$  этой реакции для единичной концентрации (точнее единичной активности) реагирующих веществ произвольно полагают равным 0,00 в и строят шкалу окислительных потенциалов по обе стороны от нуля.

Интенсивность реакций окисления и восстановления характеризуется, таким образом, их окислительным потенциалом. Положительное значение окислительного потенциала означает, что окисленная форма является более сильным окислителем, чем ионы водорода; восстановленная форма — более слабым восстановителем, чем газообразный водород. Отрицательное же значение показывает, что окисленная форма представляет собой более слабый окислитель, чем ионы водорода, и что восстановленная форма сильнее действует как восстановитель, чем газообразный водород.

Крайние значения по шкале окислительных потенциалов получают для следующих реакций:



Иными словами, газообразный фтор представляет самый сильный окислитель, а металлический цезий — наиболее сильный восстановитель. Для положительных значений  $E^\circ$  реакция стремится идти справа налево, а для отрицательных — слева направо.

#### § 40. Диаграммы парциального давления

В условиях низких температур и давлений активность газовой фазы непосредственно определяется величиной ее парциального давления. Практически это справедливо для всех газов, ибо в этих условиях они близки к идеальным.

Разберем диаграмму  $P_{O_2} - P_{S_2}$  тройной системы Fe—O<sub>2</sub>—S<sub>2</sub> (Таррелс, 1962).



Термодинамические величины для некоторых веществ, использо ванные в тексте (при 25° С и 1 атм)

Формула	Состояние	$\Delta F^\circ$	$\Delta H^\circ$
H+	В водном растворе . . . . .	0,0	0,0
H <sub>2</sub> O	Жидкость . . . . .	-56,69	-68,32
O <sub>2</sub>	Газ . . . . .	0,0	0,0
S <sub>2</sub>	" . . . . .	19,13	29,86
Fe	Кристаллическое ( $\alpha$ ) . . . . .	0,0	0,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Кристаллическое . . . . .	-242,4	-267,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" . . . . .	-177,1	-196,5
FeS	Кристаллическое ( $\alpha$ ) . . . . .	-23,32	-22,72
FeS <sub>2</sub>	Кристаллическое . . . . .	-36,00	-42,52

Примечание.  $\Delta F^\circ$  — свободная энергия образования в стандартных условиях;

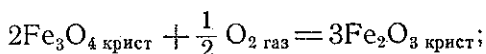
$\Delta H^\circ$  — энтальпия образования в стандартных условиях.

Выше, при разборе диаграмм химических потенциалов, мы уже рассматривали эту систему (см. § 30).

Для расчета и построения заданной диаграммы прежде всего напишем реакцию между минералами и газами. Сначала запишем уравнения для реакций, включающих только по одной переменной, а затем для реакций с участием обеих переменных.

#### 1. Реакция окисления магнетита

Начнем с реакции окисления магнетита в гематит



$$K = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^3}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

(так как активность кристаллических фаз равна единице). Стандартная свободная энергия этой реакции следующая:

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = 3\Delta F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 2\Delta F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ - \frac{1}{2}\Delta F_{\text{O}_2}^\circ.$$

Подставляя численные значения из табл. 14, получаем

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = 3 \cdot (-177,1) - 2 \cdot (-242,4) - \frac{1}{2} \cdot (0) = -46,5 \text{ ккал.}$$

так как

$$\Delta F_{\text{реак}}^{\circ} = -1,364 \lg K = -1,364 \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2}^2},$$

то

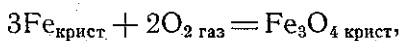
$$-46,5 = -1,364 \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2}^2}, \quad \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2}^2} = 34,1,$$

$$-\frac{1}{2} \lg P_{\text{O}_2} = 34,1,$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = -68,2,$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-68,2} \text{ атм.}$$

## 2. Реакция окисления железа



$$K = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot P_{\text{O}_2}^2} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^2},$$

$$\Delta F_{\text{реак}}^{\circ} = \Delta F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} - 3\Delta F_{\text{Fe}}^{\circ} - 2\Delta F_{\text{O}_2}^{\circ},$$

$$\Delta F_{\text{реак}}^{\circ} = -242,4 - 3 \cdot (0) - 2 \cdot (0) = -242,4 \text{ ккал,}$$

$$-242,4 = -1,364 \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2}^2},$$

$$-2 \lg P_{\text{O}_2} = 178,0,$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = -89,0,$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-89,0} \text{ атм.}$$

Этими двумя уравнениями исчерпываются стабильные реакции, где участвуют Fe и O. Реакция превращения FeO в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, очевидно, метастабильна, так как FeO вообще не может окисляться в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, пока не окислится железо. Таким образом, железо будет устойчивым до тех пор, пока P<sub>O<sub>2</sub></sub> не достигнет значения 10<sup>-89</sup>, при котором Fe<sub>крист</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4 крист</sub> находятся в равновесии. При значении P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-88</sup> железо будет переходить в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Реакция окисления железа до FeO оказывается также метастабильной, так как железо окисляется до магнетита раньше, чем до FeO.

Нанесем полученные результаты на диаграмму парциального давления, где по осям для удобства отложим lg P<sub>S<sub>2</sub></sub> и lg P<sub>O<sub>2</sub></sub>

(рис. 19). Так как S в реакциях не участвует, то линии равновесия *Жел — Мт* и *Мт — Гем* будут параллельны оси  $\lg P_{S_2}$ .

Теперь разберем реакции без участия кислорода. Это будут реакции *Жел — Пирр* и *Пирр — Пи*.

### 3. Реакция превращения железа в пирротин

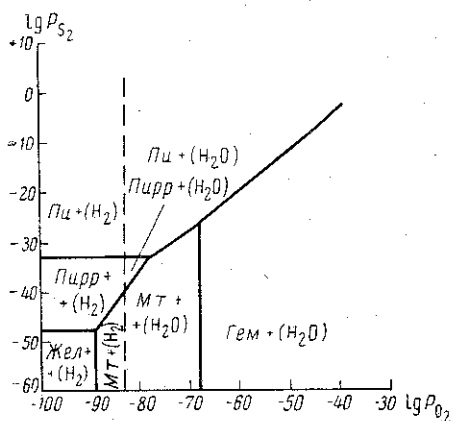
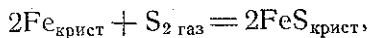


Рис. 19. Диаграмма зависимости устойчивости окислов и сульфидов железа от  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$  при  $25^\circ C$  и 1 атм общего давления (пунктирная линия — граница устойчивости воды)



$$K = \frac{a_{FeS}^2}{a_{Fe}^2 \cdot P_{S_2}} = \frac{1}{P_{S_2}}$$

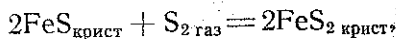
$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = 2\Delta F_{FeS}^\circ - 2\Delta F_{Fe}^\circ - \Delta F_{S_2}^\circ = 2 \cdot (-23,32) - 2 \cdot (0) - 19,13 = -65,77,$$

$$-65,77 = -1,364 \lg \frac{1}{P_{S_2}},$$

$$\lg P_{S_2} = -48,2,$$

$$P_{S_2} = 10^{-48,2} \text{ атм.}$$

### 4. Реакция превращения пирротина в пирит



$$K = \frac{a_{FeS_2}^2}{a_{FeS}^2 \cdot P_{S_2}} = \frac{1}{P_{S_2}}$$

$$\Delta F_{\text{реак}}^\circ = 2\Delta F_{FeS_2}^\circ - 2\Delta F_{FeS}^\circ - \Delta F_{S_2}^\circ = 2 \cdot (-36,00) - 2(-23,32) - 19,13 = -44,49,$$

$$-44,49 = -1,364 \lg \frac{1}{P_{S_2}},$$

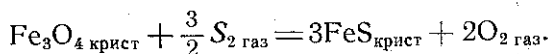
$$\lg P_{S_2} = -32,65,$$

$$P_{S_2} = 10^{-32,65} \text{ атм.}$$

Прямые, отвечающие моновариантным превращениям *Жел — Пирр* и *Пирр — Пи*, будут проходить на графике параллельно оси  $\lg P_{O_2}$ . На пересечении прямых *Жел — Мт* и *Жел — Пирр* будет находиться тройная неинвариантная точка *Жел — Мт — Пирр*. Полученных величин парциального давления  $O_2$  и  $S_2$  совершенно достаточно, чтобы построить количественную диаграмму.

Для построения всех полей диаграммы необходимо знать лишь наклоны моновариантных линий остальных реакций, где одновременно присутствуют  $O_2$  и  $S_2$ .

### 5. Реакция перехода магнетита в пирротин



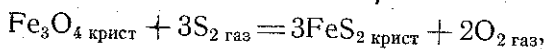
Так как парциальное давление паров любого компонента в газовой фазе можно считать эквивалентным его химическому потенциалу (из уравнения (9,7) следует, что  $\ln p_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}$ ), то

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = \frac{dP_{S_2}}{dP_{O_2}} = \frac{2 \cdot 2}{3} = \frac{4}{3},$$

$$\alpha = 53^\circ.$$

Приняв за исходную инвариантную точку *Жел — Мт — Пирр*, строим моновариантную линию *Мт — Пирр* и продолжаем ее до пересечения с прямой *Пирр — Пи*. Получаем тройную точку *Мт — Пирр — Пи*. Для дальнейшего построения необходимо рассчитать реакцию *Мт — Пи*.

#### 6. Реакция перехода магнетита в пирит

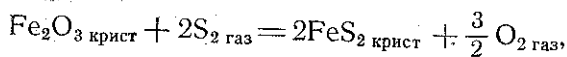


$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dP_{S_2}}{dP_{O_2}} = \frac{2}{3},$$

$$\alpha = 33^\circ 40'.$$

Теперь из тройной точки *Мт — Пирр — Пи* проводим моновариантную линию *Мт — Пи* до пересечения ее с линией *Мт — Гем*. Получим инвариантную точку *Мт — Пи — Гем*. Для завершения диаграммы следует рассчитать реакцию *Гем — Пи*.

#### 7. Реакция перехода гематита в пирит



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dP_{S_2}}{dP_{O_2}} = \frac{3}{4},$$

$$\alpha = 37^\circ.$$

В результате всех проделанных построений мы получаем диаграмму, изображенную на рис. 19. Несмотря на то, что эта диаграмма составлена для нормальных условий ( $25^\circ \text{C}$  и  $1 \text{ атм}$ ), вытекающие из нее возможные и запрещенные ассоциации представляются самими обычными. Например, из диаграммы следует, что возможна тройная ассоциация пирротин-пирит-магнетит и невозможно совместное отложение пирротина и гематита.

На рис. 19 можно нанести границу устойчивости воды (пунктирная линия). Как видим, равновесия, изображенные на диаграмме, не зависят от воды, и вода не является необходимым спутником этих минералов железа. Заметим, что пирротин и вода могут сосуществовать при  $21^\circ \text{C}$  только в очень ограниченных условиях.

Диаграмма, изображающая устойчивость некоторых окислов и сульфидов железа от парциальных давлений кислорода и серы (см. рис. 19), совершенно аналогична диаграмме химических

потенциалов тех же минералов (см. рис. 17, а). Разница заключается лишь в том, что на диаграмме химических потенциалов расстояния между невариантными точками берутся произвольно, в то время как диаграмма парциальных давлений является строго количественной. Однако диаграмма  $P_{O_2} - P_{S_2}$  имеет более узкое значение, так как она верна лишь для стандартных условий. Правда, имеется возможность, используя стандартные условия, с помощью уравнения (9.7) и др., перейти к количественной или, по крайней мере, полуколичественной диаграмме химических потенциалов.

#### § 41. Диаграммы Eh—pH. Общие сведения

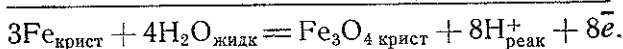
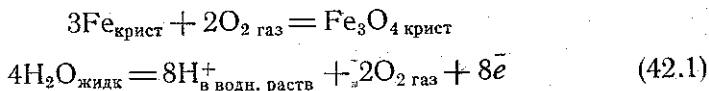
Диаграммы, изображающие процессы окисления и восстановления в водных растворах, т. е. Eh—pH-диаграммы, нашли широкое применение в современных геологических исследованиях. По существу отличие между изображением рассматриваемых соотношений в виде функций парциальных давлений (активностей) или в виде функций Eh и pH не имеет принципиального значения, однако во многих случаях при разборе реакций окисления и восстановления или реакций в кислых и щелочных средах гораздо нагляднее пользоваться диаграммой Eh—pH.

#### § 42. Диаграмма Eh—pH окислов железа

Выше нами были разобраны диаграммы химических потенциалов и парциальных давлений кислорода и серы для системы Fe—O—S. Полученные соотношения можно преобразовать и выразить в виде функций Eh и pH, для чего к реакциям железа с кислородом и серой следует добавить реакцию разложения воды (Гаррелс, 1962).

##### 1. Реакция окисления железа до магнетита

С учетом реакции разложения воды реакция окисления железа до магнетита изменится следующим образом:



Это сложение позволяет исключить из суммарной реакции газ  $O_2$ , а вместо него подставить в качестве переменных  $H^+$  и электроны. Поскольку реакция сопровождается освобождением электронов, она будет относиться к окислительным реакциям. Стандартная свободная энергия реакции (42.1) следующая:

$$\Delta F^{\circ}_{\text{реак}} = \Delta F^{\circ}_{Fe_3O_4} + 8\Delta F^{\circ}_{H^+} - 3\Delta F^{\circ}_{Fe} - 4\Delta F^{\circ}_{H_2O} =$$

$$= -242,4 + 8 \cdot (0) - 3 \cdot (0) - 4 \cdot (-56,69) = -15,6 \text{ ккал.}$$

На основании уравнения (39.4) получаем

$$E_{\text{реак}}^{\circ} = \frac{\Delta F_{\text{реак}}^{\circ}}{nF} = \frac{-15,6}{8 \cdot 23,06} = -0,084 \text{ в.}$$

Подставив в уравнение (39.6) соответствующие величины, имеем:

$$Eh = -0,084 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Поскольку активности твердых фаз и чистой воды равны единице, то

$$Eh = -0,084 + \frac{0,059}{8} \lg a_{\text{H}^+}^8;$$

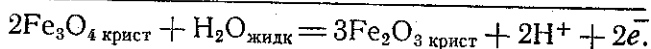
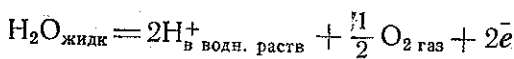
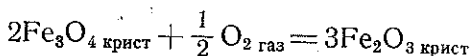
подставив вместо  $\lg a_{\text{H}^+}$  величину ( $-\text{pH}$ ), получим

$$Eh = -0,084 - 0,059\text{pH} \text{ (в)}. \quad (42.2)$$

Таково уравнение прямой реакции *Жел — Мт*. На основании этого уравнения наносим на диаграмму  $Eh-\text{pH}$  прямую сосуществования самородного железа и магнетита (рис. 20).

## 2. Реакция окисления магнетита до гематита

Вывод уравнения  $Eh-\text{pH}$  аналогичен только что рассмотренному



$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{реак}}^{\circ} &= 3\Delta F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2\Delta F_{\text{H}^+}^{\circ} - 2\Delta F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} - \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \\ &= 3 \cdot (-177,1) + 2 \cdot (0) - 2 \cdot (-242,4) - (-56,69) = \\ &= +10,2 \text{ ккал}; \end{aligned}$$

$$E^{\circ} = \frac{10,2}{2 \times 23,06} = 0,221 \text{ в.}$$

$$Eh = 0,221 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^3 \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,221 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2,$$

$$Eh = 0,221 - 0,059\text{pH} \text{ (в)}. \quad (42.3)$$

Нанесем линию *Мт — Гем* на диаграмму  $Eh-\text{pH}$  (см. рис. 20). Линии равновесия *Жел — Мт* и *Мт — Гем* параллельны между собой (как и на рис. 17 и 19). На той же диаграмме покажем пунктиром границу устойчивости воды. Как видим, в присутствии воды не может быть равновесия между  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Другими словами, рас-

смотря соотношения между окислами железа в порядке их восстановления, можно отметить, что магнетит будет устойчив вплоть до нижнего предела устойчивости воды, т. е. до того момента, когда вода начнет разлагаться, чтобы прийти в равновесие с водородом, парциальное давление которого равно 1 атм. Поэтому поле устойчивости железа в присутствии воды не может быть достигнуто без нарушения равновесия.

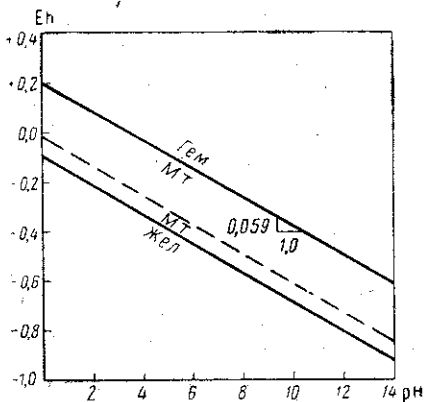


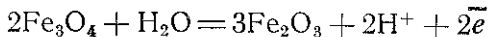
Рис. 20. Eh—pH-диаграмма окислов железа при 25°С и 1 атм (пунктирная линия — нижний предел устойчивости магнетита в присутствии метастабильной воды; показано отношение отрезков по координатным осям)

линий искажаются; вертикальный масштаб в десять раз крупнее, чем горизонтальный, и, следовательно, истинное отношение отрезков по осям равно не 0,06, а 0,6, т. е.  $\alpha = 31^\circ$ .

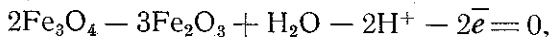
### § 43. Уравнения Латимера—Пурбэ

Разобранные выше случаи окисления железа до магнетита и магнетита до гематита представляют собой частные случаи реакций окисления — восстановления в водной среде (Латимер, 1954; Pourbaix, 1949).

Реакцию окисления магнетита до гематита



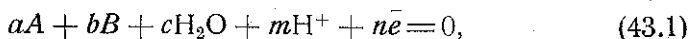
можно представить в виде



где все члены уравнения находятся в левой части. В общем виде эту запись можно представить так

Относительно геометрии рис. 20 следует сделать одно существенное замечание. Изображенные на нем линии представляют собой прямые, отвечающие линейным уравнениям типа  $y = ax + b$ , причем коэффициент  $a$ , как известно, является тангенсом угла наклона линии к оси абсцисс:  $a = \text{tg } \alpha$ . Выведенные нами уравнения (42.2) и (42.3) имеют один и тот же  $\text{tg } \alpha = -0,059$ . (т. е. они параллельны). Нетрудно определить, что  $\alpha = 3^\circ 30'$ .

Однако такой наклон линии выведенных нами реакций будут иметь только в том случае, если масштабы по осям координат одинаковые. Если же эти масштабы разные (см. рис. 20), то углы наклона моновариантных



где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$  и  $n$  — коэффициенты при членах уравнения, а знак плюс может быть изменен на минус в зависимости от типа реакции. Тогда стандартный потенциал будет задан уравнением

$$E^\circ = \frac{\Delta F^\circ_{\text{реак}}}{nF} = \frac{a\Delta F^\circ_A + b\Delta F^\circ_B + c\Delta F^\circ_{H_2O} + m\Delta F^\circ_{H^+}}{23,06 \cdot n}. \quad (43.2)$$

Окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$  для этой реакции равен

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_{H_2O}^c \cdot a_{H^+}^m, \text{ моль/л.} \quad (43.3)$$

Принимая активность чистой воды за единицу и заменяя соответствующие константы их числовыми значениями, получаем (при 25° C)

$$E_h = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \lg a_A + b \lg a_B + m \lg a_{H^+}),$$

$$E_h = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \lg a_A + b \lg a_B) - \frac{0,0591m}{n} \text{pH}. \quad (43.4)$$

Подставив в эту формулу соответствующие данные для реакций окисления *Жел — Мт* и *Мт — Гем*, получим выведенные выше формулы

$$\text{Жел — Мт} \quad E_h = -0,084 - 0,0591 \text{pH},$$

$$\text{Мт — Гем} \quad E_h = 0,221 - 0,0591 \text{pH}.$$

Из обобщенного уравнения (43.4) следует, что на диаграмме  $E_h$ —pH линии окислительно-восстановительных реакций всегда имеют отрицательный наклон, т. е. в сторону оси  $E_h$

$$\text{tg } \alpha = - \frac{0,0591m}{n}. \quad (43.5)$$

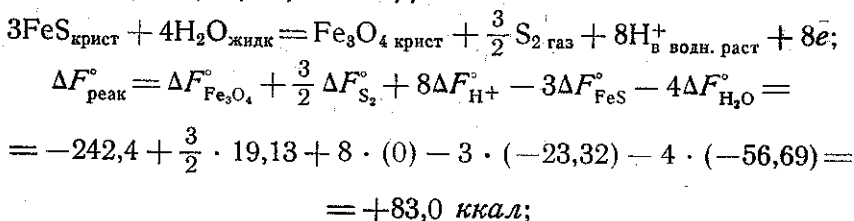
Таким образом, по мере возрастания щелочности раствора величина окислительно-восстановительного потенциала реакции падает, т. е. *в щелочных растворах окисление совершается несравненно легче, нежели в кислых*. Так, например, окисление магнетита в кислом растворе с величиной pH=3 происходит при  $E_h = +0,044$  в, а в щелочном растворе с pH=10 при  $E_h = -0,370$  в.

#### § 44. Тройная диаграмма $E_h$ —pH— $P_{S_2}$

Добавление серы к рассмотренной системе окислов железа может дать нам сведения о соотношениях этих минералов с пирротинном и пиритом. Для этой цели следует построить тройную диаграмму  $E_h$ —pH— $P_{S_2}$ .



### 1. Реакция превращения пирротина в магнетит



$$E^\circ = \frac{83,0}{8 \cdot 23,06} = 0,449 \text{ в};$$

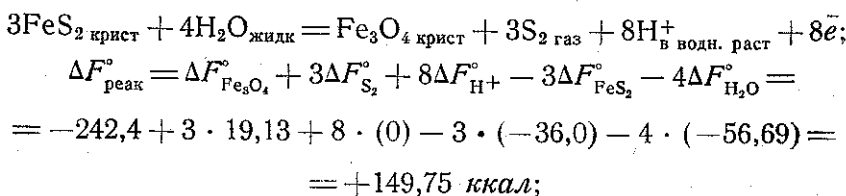
$$Eh = 0,449 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot P_{\text{S}_2}^{\frac{3}{2}} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{FeS}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} = 0,449 +$$

$$+ \frac{0,059 \cdot 3}{8 \cdot 2} \lg P_{\text{S}_2} + \frac{0,059 \cdot 8}{8} \lg a_{\text{H}^+};$$

$$Eh = 0,449 + 0,011 \lg P_{\text{S}_2} - 0,059\text{pH}.$$

Мы получили уравнение условно-бивариантной плоскости, показывающее изменение Eh в зависимости от изменения сразу двух величин: кислотности-щелочности раствора и парциального давления газа S<sub>2</sub> для реакции перехода пирротина в магнетит. Теперь рассмотрим другие реакции в системах *Пи—Мт* и *Пи—Гем*.

### 2. Реакция превращения пирита в магнетит

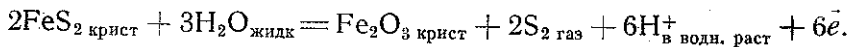


$$E^\circ = \frac{149,75}{8 \cdot 23,06} = 0,812 \text{ в};$$

$$Eh = 0,812 + \frac{0,059 \cdot 3}{8} \lg P_{\text{S}_2} + \frac{0,059 \cdot 8}{8} \lg a_{\text{H}^+};$$

$$Eh = 0,812 + 0,022 \lg P_{\text{S}_2} - 0,059\text{pH}.$$

### 3. Реакция превращения пирита в гематит

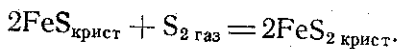


Поступая аналогичным образом, получаем уравнение бивариантной плоскости *Пи—Гем*

$$Eh = 0,746 + 0,020 \lg P_{\text{S}_2} - 0,059\text{pH}.$$

#### 4. Реакция между пирротином и пиритом

Кроме этих реакций, надо еще рассмотреть соотношение между пирротином и пиритом



Это уравнение характеризуется определенным  $P_{\text{S}_2}$  и не зависит от Eh и pH. Для этого случая  $P_{\text{S}_2}$  равно  $10^{-33}$  атм.

Вычислив все необходимые равновесия, приступаем к построению трехмерной диаграммы Eh—pH—lg  $P_{\text{S}_2}$  при стандартных условиях ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм). Плоскость ограничения Eh—pH этой диаграммы уже имеется (см. рис. 20); затем строим плоскость Eh—lg  $P_{\text{S}_2}$  (при pH=0), на которой наносим все равновесные соотношения. После этого вычерчиваем соответствующие плоскости и получаем трехмерную диаграмму (рис. 21). Линии пересечения поверхностей характеризуют условия устойчивости трех фаз с различными степенями окисления железа, например Гем+Мт+Пи.

Сечения этой трехмерной модели дают представления о равновесных парагенезисах и полях устойчивости при различных значениях окислительного потенциала, щелочности или кислотности и парциального давления серы.

На диаграмме видно преобладание полей (объемов) устойчивости гематита и пирита; поля магнетита и особенно пирротина очень малы. По мере повышения парциального давления серы магнетит-пирротинные парагенезисы сменяются пиритом, а при дальнейшем повышении  $P_{\text{S}_2}$  даже гематит может смениться пиритом. По мере увеличения щелочности растворов поле гематита сильно расширяется, что связано с более легкой окисляемостью железа в щелочной обстановке.

#### § 45. Диаграмма Eh—pH при высоких температурах

Вышеприведенные диаграммы связи Eh, pH и парциальных давлений были построены для стандартных условий, т. е. они годятся только при интерпретации процессов минералообразования в

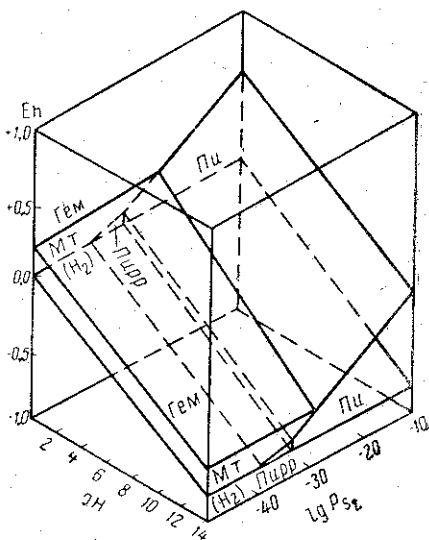


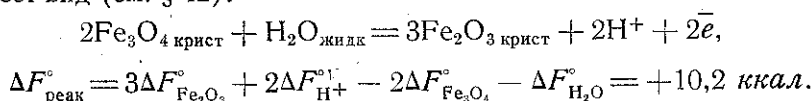
Рис. 21. Eh—pH—lg  $P_{\text{S}_2}$ -диаграмма окислов и сульфидов железа при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм общего давления в присутствии воды (по Р. Гаррелсу)

гипергенной среде. Процессы, происходящие при высоких температурах и давлениях, требуют иных диаграмм. Построение их принципиально ничем не отличается от рассмотренного выше, однако расчеты очень усложняются введением большого числа дополнительных уравнений, которые должны отразить изменение параметров, характеризующих состояние растворов, в зависимости от изменения  $P$  и  $T$ . Зачастую эти поправки носят приблизительный характер вследствие незнания точных значений активностей и фугитивностей различных веществ при высоких температурах и давлениях.

Здесь мы рассмотрим лишь простейший случай расчета диаграммы Eh—pH для процесса окисления магнетита в гематит при температуре 300°С (аналогичное уравнение рассмотрено в статье А. А. Маракушева, 1963).

#### § 46. Диаграмма Eh—pH реакции окисления магнетита при $t=300^{\circ}\text{C}$

Уравнение окисления магнетита в гематит в водном растворе имеет вид (см. § 42):



Отсюда можно определить константу равновесия при стандартной температуре по формуле Латимера (Латимер, 1954)

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta F_{\text{(кал)}}^{\circ}}{1364,3}, \quad (46.1)$$

$$\lg K_{298} = -\frac{10,2 \cdot 10^3}{1364,3} = -7,47.$$

Для определения константы равновесия при заданной температуре ( $T=573^{\circ}$ ), надо вычислить тепловой эффект реакции (приращение энтальпии)

$$\Delta H = 3\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2\Delta H_{\text{H}^+} - 2\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot (-196,5) + 2 \cdot (0) - 2 \cdot (-267,9) - (-68,32) = 14,43 \text{ ккал.}$$

По формуле экстраполяции Доджа (Латимер, 1954) константа равновесия при  $T=r^{\circ}$

$$\lg K_r = \lg K_{298} + \frac{\Delta H_{\text{(кал)}}}{R \cdot 2,303} \left( \frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_r} \right). \quad (46.2)$$

Следовательно, для нашего случая

$$\lg K_{573} = \lg K_{298} + \frac{14,43 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 2,303} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{573} \right),$$

$$\lg K_{573} = -7,47 + 5,04 = -2,43.$$

Далее вычисляем по уравнению Нернста (39.2) стандартный потенциал  $E^{\circ}_{573}$  при  $T=573^{\circ}$

$$E^{\circ}_{573} = -\frac{RT \ln K_{573}}{n \cdot F} = -\frac{RT \lg K_{573}}{0,434 \cdot n \cdot F} = \frac{1,987 \cdot 573 \cdot 2,43}{0,434 \cdot 23\,060 \cdot 2} = 0,0138.$$

Теперь можно составить уравнение связи Eh с pH:

$$Eh_{573} = E^{\circ}_{573} + \frac{RT_{573}}{n \cdot F} \ln a_{H^+}^2 = 0,014 + \frac{RT_{573}}{0,434 \cdot n \cdot F} \lg a_{H^+}^2 =$$

$$= 0,014 - \frac{1,987 \cdot 573}{0,434 \cdot 2 \cdot 23060} 2pH,$$

$$Eh_{573} = 0,014 - 0,1138 \text{ pH}. \quad (46.3)$$

Сравнив это уравнение с уравнением той же реакции окисления магнетита в гематит при стандартных условиях  $Eh=0,221-0,059 \text{ pH}$ , видим, что по мере повышения температуры стандартный потенциал убывает, а тангенс угла наклона моновариантной линии увеличивается, т. е. линия равновесия *Мт—Гем* наклоняется круче к оси Eh (рис. 22), иначе говоря, с повышением температуры окисление магнетита в гематит проходит легче (при меньшей величине Eh), особенно в щелочных растворах.

#### § 47. Качественная диаграмма Eh—pH—lg $a_{S^{2-}}$ окислов и сульфидов железа в водных растворах

Как сказано, количественные диаграммы (Eh—pH и др.) при высоких температурах обладают многими неточностями (так как строятся обычно методами экстраполяции) и трудно вычисляются. Поэтому во многих случаях они с успехом заменяются качественными или полуколичественными диаграммами, т. е. рассчитывается только часть опорных линий. В качестве примера такой качественной диаграммы разберем пространственную диаграмму Eh—pH—lg  $a_{S^{2-}}$  системы окислов и сульфидов железа в водных растворах, предложенную А. А. Маракушевым (1960).

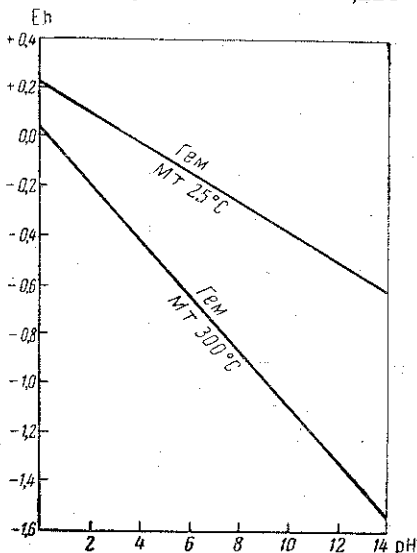
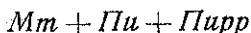


Рис. 22. Eh—pH-диаграмма реакции окисления магнетита в гематит при 25 и 300°С

Как следует из разобранных выше многочисленных диаграмм системы Fe—O—S, максимальное количество минералов, входящих в равновесные парагенезисы, равно трем:



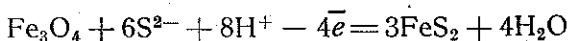
и



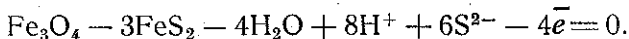
Третий парагенезис с самородным железом мы не рассматриваем, поскольку в присутствии воды он неустойчив.

Указанные тройные парагенезисы представляют на пространственной диаграмме Eh—pH—lg  $a_{S^{2-}}$  (где  $a_{S^{2-}}$  — активность сульфидного иона в растворах) условно-моновариантные равновесия, отвечающие линиям пересечения поверхностей, разделяющих однофазные части диаграммы.

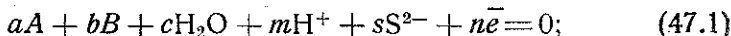
Равновесие между окислом и сульфидом (например, между магнетитом и пиритом) в водных растворах определяется следующей окислительно-восстановительной реакцией



или



В более общей форме такое уравнение может быть записано как уравнение Латимера—Пурбэ



тогда (как показано в § 43) величина Eh будет равна

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} (m \ln a_{H^+} + s \ln a_{S^{2-}}) \quad (47.2)$$

или заменив  $\lg a_{H^+}$  на  $-pH$  и выразив все в десятичных логарифмах, получим

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{0,434 \cdot n \cdot F} (-m pH + s \lg a_{S^{2-}}).$$

Постоянной величиной в этом уравнении является

$$\frac{R}{0,434 \cdot F} = \frac{1,987}{0,434 \cdot 23060} = 2 \cdot 10^{-4},$$

поэтому

$$Eh = E^\circ + \frac{2T}{10^4 \cdot n} (-m pH + s \lg a_{S^{2-}})$$

или

$$\frac{Eh \cdot n \cdot 10^4}{2T} = \frac{E^\circ \cdot n \cdot 10^4}{2T} - m pH + s \lg a_{S^{2-}}.$$

Как известно,

$$E^\circ = \frac{\Delta F}{23060 \cdot n},$$

так как при постоянной температуре  $\Delta F = \text{const}$ , то и  $E^\circ$  является постоянной величиной.

Обозначим для краткости

$$\frac{E^\circ \cdot n \cdot 10^4}{2T} = M' \text{ и } \frac{10^4}{2T} = M,$$

тогда

$$M \cdot n \cdot E_h = M' - m \text{pH} + s \lg a_{S^{2-}}$$

или

$$M \cdot n \cdot E_h + m \text{pH} - s \lg a_{S^{2-}} = M'. \quad (47.3)$$

Этим уравнением в пространственной диаграмме  $E_h$ — $\text{pH}$ — $\lg a_{S^{2-}}$  определяются поверхности условно-бивариантного равновесия двух фаз, связанных окислительно-восстановительными реакциями. Линии пересечения этих поверхностей определяют условия равновесия трех фаз. Частные зависимости можно получить на диаграммах  $E_h$ — $\text{pH}$ ,  $E_h$ — $\lg a_{S^{2-}}$  и  $\text{pH}$ — $\lg a_{S^{2-}}$ , которые являются главными сечениями пространственной диаграммы. На этих диаграммах углы наклона моновариантных линий, отвечающих окислительно-восстановительным реакциям, можно определить по следующим формулам, полученным в результате дифференцирования уравнения (47.3):

1) при  $\lg a_{S^{2-}} = \text{const}$

$$M \cdot n \partial E_h + m \partial \text{pH} = 0$$

или

$$\left( \frac{\partial E_h}{\partial \text{pH}} \right)_{\lg a_{S^{2-}}} = - \frac{m}{M \cdot n} = \text{tg } \alpha_1;$$

2) при  $\text{pH} = \text{const}$

$$M \cdot n \partial E_h - s \partial \lg a_{S^{2-}} = 0$$

или

$$\left( \frac{\partial E_h}{\partial \lg a_{S^{2-}}} \right)_{\text{pH}} = \frac{s}{M \cdot n} = \text{tg } \alpha_2;$$

3) при  $E_h = \text{const}$

$$m \partial \text{pH} - s \partial \lg a_{S^{2-}} = 0$$

или

$$\left( \frac{\partial \text{pH}}{\partial \lg a_{S^{2-}}} \right)_{E_h} = \frac{s}{m} = \text{tg } \alpha_3.$$

Величина  $M$  может быть вычислена для любой абсолютной температуры ( $T$ ):  $M = \frac{10^4}{2T}$ . Как видим, при  $E_h = \text{const}$ , угол наклона моновариантной линии не зависит от температуры.

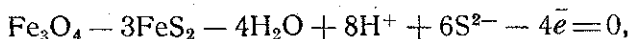
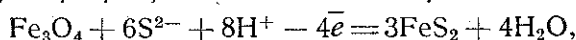
Разберем восстановительно-окислительные реакции, которыми определяется положение поверхностей на трехмерной диаграмме, и

вычислим углы наклона моновариантных линий. Для определенности зададимся какой-либо температурой, например  $300^\circ \text{C}$ .

Тогда

$$M_{573} = \frac{10^4}{2 \cdot 573} = 8,7.$$

1. Реакция превращения магнетита в пирит



$$m = 8, \quad s = 6, \quad n = 4, \quad M = 8,7;$$

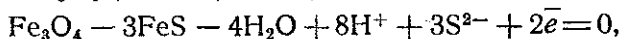
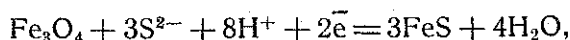
$$\text{tg } \alpha_1 = -\frac{m}{n \cdot M} = -\frac{8}{4 \cdot 8,7} = -0,23, \quad \alpha_1 = -13^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{s}{n \cdot M} = \frac{6}{4 \cdot 8,7} = 0,17, \quad \alpha_2 = 10^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_3 = \frac{s}{m} = \frac{6}{8} = 0,75, \quad \alpha_3 = 37^\circ.$$

2. Реакция превращения магнетита в пирротин

Эта реакция (в отличие от первой) является реакцией восстановления



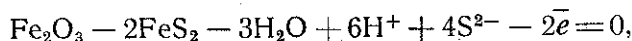
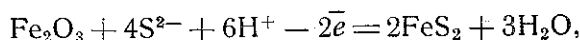
$$m = 8, \quad s = 3, \quad n = 2, \quad M = 8,7;$$

$$\text{tg } \alpha_1 = -\frac{8}{2 \cdot 8,7} = -0,46, \quad \alpha_1 = -25^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{3}{2 \cdot 8,7} = 0,17, \quad \alpha_2 = 10^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_3 = \frac{3}{8} = 0,375, \quad \alpha_3 = 21^\circ.$$

3. Реакция превращения гематита в пирит



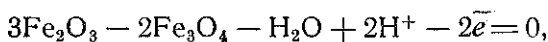
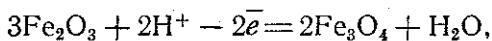
$$m = 6, \quad s = 4, \quad n = 2, \quad M = 8,7;$$

$$\text{tg } \alpha_1 = -\frac{6}{2 \cdot 8,7} = -0,345, \quad \alpha_1 = -19^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{4}{2 \cdot 8,7} = 0,23, \quad \alpha_2 = 7^\circ 30';$$

$$\text{tg } \alpha_3 = \frac{4}{6} = 0,66, \quad \alpha_3 = 33^\circ 30'.$$

#### 4. Реакция превращения гематита в магнетит



$$m = 2, \quad s = 0, \quad n = 2;$$

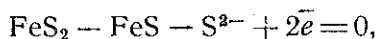
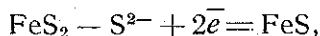
$$\text{tg } \alpha_1 = -\frac{2}{2 \cdot 8,7} = -0,115, \quad \alpha_1 = -7^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{0}{2 \cdot 8,7} = 0, \quad \alpha_2 = 0^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_3 = \frac{0}{2} = 0, \quad \alpha_3 = 0^\circ,$$

Можно легко сравнить величину  $\text{tg } \alpha_1 = -0,115$  с полученной ранее из уравнения (46.3)  $\text{Eh}_{573} = 0,014 - 0,114 \text{ рН}$ . Как видим, в данном конкретном случае можно использовать уравнение (46.3) для построения линии равновесия *Mt—Гем* на  $\text{Eh—рН}$  проекции в соответствующем масштабе.

#### 5. Реакция превращения пирита в пирротин



$$m = 0, \quad s = -1, \quad n = 2, \quad M = 8,7;$$

$$\text{tg } \alpha_1 = -\frac{0}{2 \cdot 8,7} = 0, \quad \alpha_1 = 0^\circ;$$

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{-1}{2 \cdot 8,7} = -0,057, \quad \alpha_2 = -3^\circ 30';$$

$$\text{tg } \alpha_3 = \frac{-1}{0} = -\infty, \quad \alpha_3 = -90^\circ.$$

Вычислив все углы наклона моновариантных линий, следует приступить к построению диаграммы. Для этого сначала строим частные диаграммы  $\text{Eh—рН}$ ,  $\text{Eh—lg } a_{\text{S}_2}$  и  $\text{рН—lg } a_{\text{S}_2}$  (рис. 23, а, б, в, г). Взаимное положение моновариантных точек *Пирр—Mt—Пи* и *Mt—Гем—Пи* определяется по пересечению моновариантных кривых. Затем по этим основным сечениям строим аксонометрическую проекцию сводной диаграммы  $\text{Eh—рН—lg } a_{\text{S}_2}$  (рис. 23, д).

Построенная диаграмма хорошо иллюстрирует парагенетические соотношения окислов и сульфидов железа в зависимости от окислительного потенциала, щелочности растворов и химической активности серы. Диаграмма  $\text{Eh—рН}$  (см. рис. 23, б) представляет собой сечение пространственной диаграммы  $\text{Eh—рН—lg } a_{\text{S}_2}$  в ее правой части, т. е. она отвечает условиям высокой химической активности сульфидного иона. В таких условиях парагенезис



пирротина с магнетитом практически невозможны даже при высокой щелочности растворов.

С понижением в растворах химической активности серы на диаграмме Eh—pH будут расширяться поля устойчивости окислов железа и в меньшей степени пирротина за счет поля пирита. Это приводит к появлению парагенезиса пирротина с магнетитом (см. рис. 23, а).

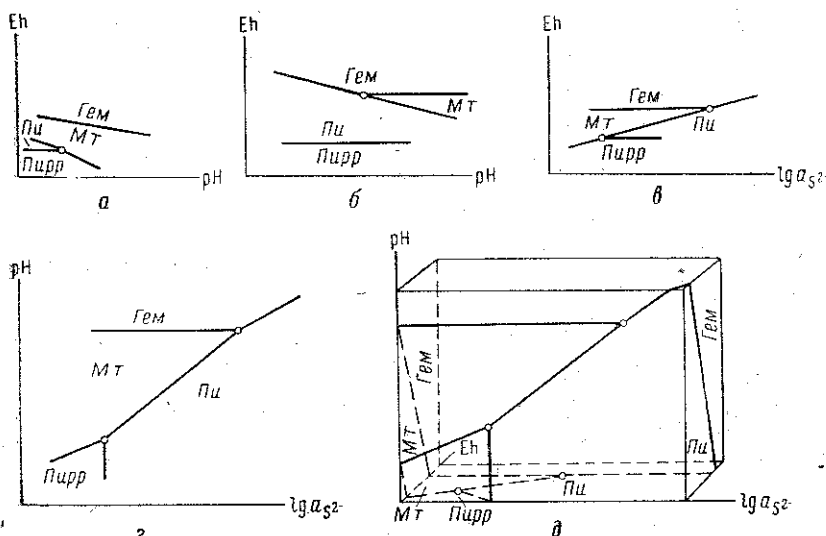


Рис. 23. Качественная диаграмма системы сульфиды — окислы железа в водном растворе при 300° С (по А. А. Маракушеву)

а — диаграмма Eh—pH при низкой активности  $S^{2-}$ ; б — диаграмма Eh—pH при высокой активности  $S^{2-}$ ; в — диаграмма Eh—lg  $a_{S^{2-}}$ ; г — диаграмма pH—lg  $a_{S^{2-}}$ ; д — диаграмма Eh—pH—lg  $a_{S^{2-}}$ .

Другая важная зависимость, которая непосредственно вытекает из диаграммы, — это зависимость сульфидно-окисного оруденения от режима кислотности постмагматических растворов. Наиболее наглядно она представлена на диаграмме pH—lg  $a_{S^{2-}}$  (см. рис. 23, г). Как можно судить по этой диаграмме, при очень высокой химической активности серы в растворах окислы железа становятся неустойчивыми, и пирит может осаждаться как из щелочных, так и из кислых растворов.

Однако для высокотемпературного минералообразования более типичными являются условия умеренной и низкой активности серы. Об этом можно судить по широкому распространению в гипогенных рудах пирротина. Для таких условий, как видно из диаграммы, сульфидное оруденение характерно для относительно более кислых растворов, сменяясь с повышением pH окисным оруденением. Следует оговориться, что активность серы не зависит от pH только в случае полной ее подвижности, в других же условиях  $a_{S^{2-}} = f(H^+)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях», 2-е изд. Изд. АН СССР, 1955.

Ван дер Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. ОНТИ, 1936.

Владимиров Л. П. Ускоренные методы термодинамических расчетов равновесия химических реакций. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1956.

Гаррелс Р. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.

Гиббс Д. В. Термодинамические работы. Гостехиздат, 1950.

Грубенман У. И., Ниггли П. Метаморфизм горных пород. Геолого-разведочное изд-во, М.—Л., 1933.

Гуггенгейм Э. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Госхимиздат, 1941.

Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.

Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарных месторождений меди. Тр. Инст. геол. наук, вып. 68, 1948.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, 1957.

Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.

Льюис Т., Рендалл М. Химическая термодинамика. ОНТИ, 1936.

Маракушев А. А. Процессы окисления-восстановления в связи с режимом кислотности постмагматических растворов. «Геохимия», № 3, 1960.

Маракушев А. А. О влиянии окислительного потенциала и щелочности растворов на образование сульфидов и окислов железа в гидротермальных условиях. «Геология рудных месторождений», № 5, 1963.

Минералы. Справочник, т. I. Изд. АН СССР, 1960.

Ниггли П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолиздат, 1961.

Планк М. Термодинамика. ГИЗ, 1925.

Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. Гостехиздат, 1955.

Скрейнмакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. ИЛ, 1948.

Смирнов В. И. Курс высшей математики, т. I, II, III. Гостехиздат, 1933.

Финдлей А. Правило фаз и его применение. Гос. научн.-технич. изд-во, М.—Л., 1932.

Яворский Б. М., Дётлоф А. А. Справочник по физике, Физматгиз, 1963.

Pourbaix M. N. Thermodynamik of dilute aqueous solutions with application to electrochemistry and corrosion. London, 1949.

Prigogin J., Defay R. Thermodynamique chimique, Liege, 1950.

Rankin G. A. Das ternäre System: Magnesiumoxyd — Aluminiumoxyd — Siliciumdioxyd. Amer. J. Sci., vol. 45, 1918.