

А. С. ТАЛАНЦЕВ, В. А. МАРКС

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В БИМИНЕРАЛЬНЫХ ОБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЯХ ОТ СОСТАВА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 III 1973)

При анализе биминеральных равновесий два одновременно кристаллизующихся минерала рассматриваются как двухфазная система, в которой распределение общих изоморфных примесей между фазами регулируется соотношением Бергто — Нернста. Коэффициент распределения для этого соотношения выводится из схем химического равновесия между стехиометрическими составами конечных членов обеих серий твердых растворов⁽¹⁻³⁾. При идеальном типе распределения между логарифмом этого коэффициента и обратной температурой должна существовать прямолинейная зависимость.

Однако системы, где она действительно проявляется, очень редки. Во многих случаях отклонение распределения компонентов в изучаемых системах от идеального типа можно объяснить дополнительным влиянием на равновесие ряда различных непараметрических факторов. Суммарный эффект влияния всех этих факторов на равновесие учитывается при помощи замены в коэффициенте распределения реально измеряемых концентраций компонентов их активностями — некоторыми условными концентрациями, при которых система приобретает свойства идеальной. В этом случае соотношение Бергто — Нернста имеет вид⁽³⁻⁶⁾:

$$\ln \frac{a_{BX} \cdot a_{AY}}{a_{AX} \cdot a_{BY}} = \ln K_{D_{A,B}^{X,Y}} = - \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{\Delta V_0^0 P}{RT} + \frac{\Delta S_0^0}{R}; \quad (1)$$

где a_{AX}, \dots, a_{BY} — активности компонентов AX, \dots, BY в твердых растворах, ΔH_0^0 , ΔV_0^0 и ΔS_0^0 — термодинамические функции смещения в системе (энтальпия, мольный объем и энтропия соответственно), R — газовая постоянная, P — давление, T — температура (°K).

Метод анализа равновесий на основе уравнения (1) имеет определенные преимущества по сравнению с методом «избыточных термодинамических функций»^(2, 7, 8). Он применялся и авторами работы.

В ходе расчетов было подмечено, что зависимость между активностями компонентов в системах и реальными их концентрациями c_{AX}, \dots, c_{BY} в ряде случаев вполне удовлетворительно описывается уравнением

$$\frac{a_{AX} \cdot a_{BY}}{a_{BX} \cdot a_{AY}} = \frac{(c_{AX})^{n_1} \cdot (c_{BY})^{n_2}}{(c_{BX})^{n_1} \cdot (c_{AY})^{n_2}} \quad (2)$$

где n_1 и n_2 — некоторые постоянные. Эта зависимость справедлива и для систем с идеальным типом распределения компонентов, в которых $n_1 = n_2 = 1$. Очевидно также, что в системах с неидеальным типом равновесия кривизна линии, аппроксимирующей зависимость между логарифмом коэффициента распределения и обратной температурой, определяется соотношением n_1/n_2 .

Рассмотрим это положение на примере равновесного распределения железа и магния в системе оливин + ортопироксен, экспериментально изучен-

ного Боуэном и Шерером ⁽⁹⁾. На рис. 1 приведен ряд зависимостей, полученных при значениях n_1/n_2 от 0,5 до 3,0. Оптимально близкой к прямолинейной, не выходящей за пределы возможных аналитических погрешностей, она становится лишь при $n_1/n_2=2$. Искривление этой линии заметно усиливается уже при $n_1/n_2=1,8$ и 2,2. В противоположность этому, распределение железа и магния в системе оливин + клинопироксен ^(10, 11) достаточно близко к идеальному, и в данном случае оптимальное $n_1/n_2=1,0$; при

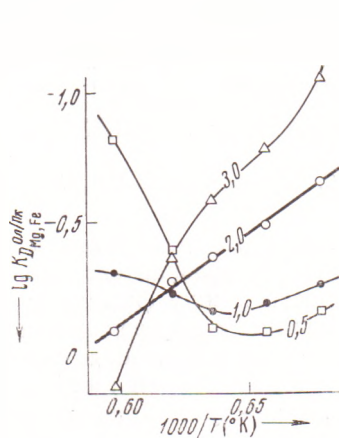


Рис. 1

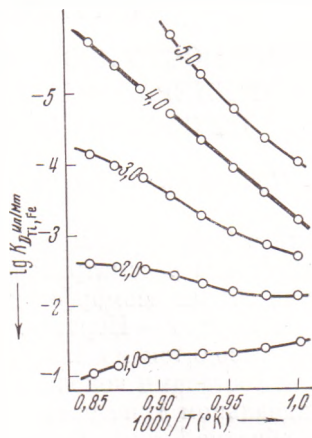


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между обратной температурой и $\lg K_{D_{Fe, Mg}}^{Ol/Пк}$, рассчитанным при разных значениях n_1/n_2 . Для расчетов использованы экспериментальные данные из ⁽⁹⁾. Цифры на кривых — значения n_1/n_2

Рис. 2. Зависимость между обратной температурой и $\lg K_{D_{Fe, Ti}}^{Il/Mg}$, рассчитанным при разных значениях n_1/n_2 . Использованы обобщенные результаты экспериментов из ⁽⁶⁾. Цифры на кривых — значения n_1/n_2

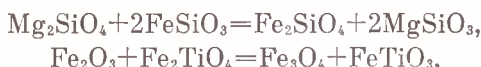
всех пных значениях зависимость между логарифмом коэффициента распределения и обратной температурой становится криволинейной. Идеальность данной системы подтверждена опытами Нафцигера и Муана ⁽¹¹⁾ при постоянной температуре (1200° С) и варьирующих составах исходных смесей.

Вторым интересным примером является распределение железа и титана между сокристаллизующимися титаномagnetитом и ильменитом. Баддингтон и Линдсли ^(6, 12), базируясь на большом количестве экспериментов, пришли к выводу, что на равновесие в данной системе влияет фугитивность кислорода при минералообразовании и что даже при постоянном значении этого параметра система типично неидеальна. Для интерполяции результатов экспериментов они использовали уравнение (1). На основе окончательных данных, полученных путем согласования результатов отдельных экспериментов и приведенных в ⁽⁶⁾, возможно построение для каждого из минералов графика в координатах состав — $\lg f_{O_2}$, а затем — диаграммы зависимости составов сосуществующих минералов от температуры и фугитивности кислорода при минералообразовании. Нами по этим графикам проведена интерполяция для наиболее детально изученной области при $\lg f_{O_2} = -14,0$ и температурах от 725 до 900° С, причем цифровые данные снимались через интервал в 25°. По этим данным рассчитывались варианты коэффициентов распределения при n_1/n_2 от 1,0 до 5,0. Они показаны графически на рис. 2. Изгиб линии, аппроксимирующей зависимость

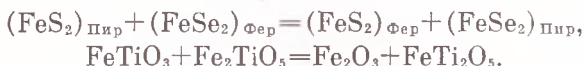
между $1/T$ и $\lg K_{D_{\text{Fe,Ti}}}^{\text{Ил/Мт}}$ при $n_1/n_2=1$ выражен достаточно резко даже в этом относительно небольшом температурном интервале, что подтверждает справедливость вывода Баддингтона и Линдсли о неидеальном типе распределения компонентов в данной системе. Но с увеличением n_1/n_2 кривизна аппроксимирующей линии постепенно уменьшается, и для $n_1/n_2=4,0$ зависимость приобретает прямолинейный характер. Дальнейшее увеличение n_1/n_2 ведет к изгибу аппроксимирующей линии в направлении, противоположном наблюдавшемуся ранее. Подобная же закономерность фиксируется и при других значениях $\lg f_{\text{O}_2}$, что подтверждает ее справедливость для системы в целом.

Для систем пирит + ферроселит ⁽¹³⁾ и ильменит + псевдобрукит ⁽¹⁴⁾ эта величина оказалась равной 2,0.

В двух первых примерах цитированными авторами использованы такие уравнения обменного химического равновесия конечных членов в сериях твердых сплавов:

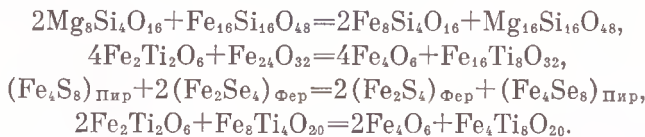


а для двух остальных, учитывая стехиометрические составы конечных членов в сериях, необходимо принять уравнения:



Но ни по одному из них, исходя из закона действующих масс, нельзя получить выражения коэффициента распределения, в котором отношения показателей у компонентов были бы равны полученным из графических построений: в первом случае оно равно 0,5 вместо 2,0, а в трех остальных 1,0 вместо 4,0; 2,0 и 2,0 соответственно. Причина этого — следующая.

Во всех случаях игнорируется одно из основных положений кристаллохимии: минимальной единицей этого твердого кристаллического вещества является элементарная ячейка его кристаллической решетки. Поскольку количество их в кристаллах, растущих совместно, вполне произвольно, то можно полагать, что именно элементарная ячейка является минимальной энергетически сбалансированной совокупностью атомов, образующих любое кристаллическое вещество. Но если это положение верно, то при термодинамическом анализе биминеральных систем необходимо пользоваться не стехиометрическими формулами минералов, а формульными выражениями их элементарных ячеек. С учетом этого для рассмотренных выше примеров уравнения химического равновесия конечных членов серий твердых растворов должны быть:



Вытекающие из них формульные выражения коэффициентов распределения строго согласуются со значениями n_1/n_2 , полученными при графическом анализе результатов экспериментов. Уравнения равновесия компонентов, построенные по системам с идеальным типом распределения компонентов, всегда приводят к формулам коэффициентов распределения с $n_1/n_2=1,0$.

Следовательно, используя в уравнениях химического равновесия компонентов в системах для вывода выражения коэффициентов распределения составы элементарных ячеек кристаллических решеток, а не стехиометрические составы минералов, как это практикуется до сих пор, можно в ряде случаев выявить идеальный или совершенный тип распределения компо-

нентов, что очень важно для построения геологических термобарометров. Кроме того, при таком дополнительном условии выражение коэффициента распределения всегда оказывается единственным, что исключает неопределенность при термодинамическом анализе обменных биминеральных равновесий.

Институт геологии и геохимии
им. А. Н. Заварицкого
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
4 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Хлопин, Избр. тр., 1, М.—Л., 1957. ² J. Prigogin, R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Liège, 1950. ³ Д. Л. Льюис, М. Рендалл, *Химическая термодинамика*, Л., 1936. ⁴ М. И. Шахпаронов, *Введение в молекулярную теорию растворов*, М., 1956. ⁵ М. Х. Карапетьянц, *Химическая термодинамика*, М.—Л., 1953. ⁶ A. F. Buddington, D. H. Lindsley, *J. Petrol.*, **5**, № 2 (1964). ⁷ H. Ramberg, G. DeVore, *J. Geol.*, **59**, № 3 (1951). ⁸ Л. Л. Перчук, *Равновесия породообразующих минералов*, «Наука», 1970. ⁹ N. L. Bowen, J. F. Schairer, *Am. J. Sci.*, **29**, 151 (1935). ¹⁰ J. E. Grover, P. M. Orville, *Geochim. et cosmochim. acta*, **33**, № 2 (1969). ¹¹ R. H. Nafziger, A. Muan, *Am. Mineral.*, **52**, № 9—10 (1967). ¹² D. H. Lindsley, *Carnegie Inst. Wash., Year Book*, **62**, (1963). ¹³ E. D. Franz, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, № 10 (1971). ¹⁴ R. W. Taylor, *Am. Mineral.*, **49**, № 7—8 (1964).