

В. В. СЛАВИНСКИЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ ДВУМЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 22 X 1974)

Возможности обычного термодинамического анализа распределения двух компонентов между двумя минеральными фазами весьма ограничены при существенном и переменном содержании в этих фазах «третьих» компонентов — в первую очередь тех из них, которые изоморфно связаны с рассматриваемыми двумя. Их влияние на коэффициент распределения двух компонентов, часто подразумеваемое под влиянием химического состава, в каждом отдельном случае может быть вполне соизмеримо с зависимостью этого коэффициента от температуры и давления равновесия. Отсюда вытекает необходимость перехода к реакциям обмена и коэффициентам распределения трех компонентов между двумя сосуществующими минералами.

С этой целью рассмотрим, подобно Р. Кретцу (¹), обратимый равновесный процесс переноса бесконечно малых мольных количеств компонентов А, В и С — dn_A , dn_B и dn_C — между фазами α и β , которые находятся в равновесии и имеют составы (А, В, С)М и (А, В, С)N соответственно.

Принимая двухфазную систему закрытой в отношении компонентов А, В и С, а фазы — сохраняющими стехиометрию и электронейтральность (при ионном обмене), запишем:

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0, \quad (1)$$

$$\sum dn_i^\alpha = 0; \quad \sum dn_i^\beta = 0 \quad (i=A, B, C). \quad (2)$$

Из условия равновесия фаз при постоянных температуре и давлении следует:

$$\mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_C^\alpha dn_C^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta + \mu_B^\beta dn_B^\beta + \mu_C^\beta dn_C^\beta = 0. \quad (3)$$

При этом

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^{AM} + RT \ln f_A^\alpha X_A^\alpha, \quad (4)$$

$$\mu_A^{AM} = \mu_{AM} - \mu_M^{AM}, \quad (5)$$

$$X_A^\alpha = \frac{n_A^\alpha}{n_A^\alpha + n_B^\alpha + n_C^\alpha},$$

где μ_A^α , f_A^α и X_A^α — химический потенциал, коэффициент активности и мольная доля компонента А в фазе α ; μ_A^{AM} и μ_M^{AM} — химические потенциалы А и М в фазе АМ, состояние компонента А в которой при тех же температуре и давлении принято за стандартное состояние; μ_{AM} — химический потенциал фазы АМ.

Выражения, аналогичные (4), (5), справедливы для каждого из трех компонентов в любой из двух фаз.

С целью перехода к миналам приближенно считаем химические потен-

циалы М и N не зависящими от распределения А, В и С в фазах α и β , т. е.

$$\begin{aligned}\mu_M^{AM} &= \mu_M^{BM} = \mu_M^{CM}, \\ \mu_N^{AN} &= \mu_N^{BN} = \mu_N^{CN}.\end{aligned}\quad (6)$$

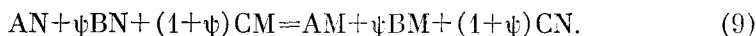
Введя с учетом (2) параметр ψ :

$$\psi = (dn_B^\beta / dn_A^\beta)_{P,T} = (dX_B^\beta / dX_A^\beta)_{P,T}, \quad (7)$$

получим после подстановки в (3) уравнений вида (1), (2), (4) — (7) коэффициент распределения компонентов А, В и С между фазами α и β :

$$\begin{aligned}\ln K &= \ln \left(\frac{f_A^\alpha X_A^\alpha}{f_A^\beta X_A^\beta} \right) \left(\frac{f_B^\alpha X_B^\alpha}{f_B^\beta X_B^\beta} \right)^\psi \left(\frac{f_C^\beta X_C^\beta}{f_C^\alpha X_C^\alpha} \right)^{1+\psi} = \\ &= -\frac{1}{RT} [\mu_{AM} + \psi \mu_{BM} + (1+\psi) \mu_{CN} - \mu_{AN} - \psi \mu_{BN} - (1+\psi) \mu_{CM}].\end{aligned}\quad (8)$$

Коэффициент распределения отвечает обменной реакции



Решив уравнения Гиббса — Дюгема для тройной двухфазной системы ($^2, ^3$), имеем

$$\left(\frac{d \ln a_B^\beta}{d \ln a_A^\beta} \right)_{P,T} = - \frac{X_A^\beta X_A^\alpha / X_A^\beta - X_C^\alpha / X_C^\beta}{X_B^\beta X_B^\alpha / X_B^\beta - X_C^\alpha / X_C^\beta}, \quad (10)$$

где a_A^β и a_B^β — активности компонентов А и В в фазе β .

При идеальном смешении компонентов А, В и С в фазе β из (10) вытекает известное соотношение, определяющее ψ — тангенс угла наклона касательной к изотерме — изобаре фазы β (в координатах А, В, С) — лишь по составам сосуществующих фаз (4):

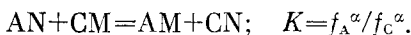
$$\psi = \left(\frac{dX_B^\beta}{dX_A^\beta} \right)_{P,T} = - \frac{X_A^\alpha / X_A^\beta - X_C^\alpha / X_C^\beta}{X_B^\alpha / X_B^\beta - X_C^\alpha / X_C^\beta}. \quad (11)$$

Если фаза β неидеальна относительно этих компонентов, из (10) можно вычислить ψ с помощью подходящих аналитических выражений логарифмов коэффициентов активности А, В и С (или AN, BN и CN) в фазе β ($^{5-7}$).

В случае идеального твердого раствора А, В и С в фазе β экстремум химического потенциала любого из компонентов совпадает с экстремумом мольной доли в фазе β того же компонента (8). Тогда экстремальному значению химического потенциала компонента В ($\psi=0$)

$$X_A^\alpha / X_C^\alpha = X_A^\beta / X_C^\beta$$

отвечают, согласно уравнениям (8), (9), обменная реакция и коэффициент распределения:



Подобные соотношения выводятся также при экстремумах химических потенциалов С ($\psi=-1$) и А ($\psi=\pm\infty$). Из вида коэффициента распределения следует известный вывод о том, что в системе (А, В, С) М — (А, В, С) N экстремальные состояния возможны только при неидеальном смешении А, В и С по меньшей мере в одной из двух фаз.

Для примера рассмотрим распределение ($Fe^{2+} + Mn$), Mg и Ca между сосуществующими ортопироксеном ($Fe^{2+} + Mn, Mg, Ca$) SiO_3 и гранатом ($Fe^{2+} + Mn, Mg, Ca$) $Al_{2/3}SiO_4$, т. е. компонентов А, В и С между фазами α и β соответственно. Принимаем поведение всех компонентов в этих фазах,

за исключением Са в ортопироксене, близким к идеальному. Согласно оценке (9), в пределах обычных вариаций содержания $\text{Ca}(X_{\text{Ca}}^{\text{Орх}})f_{\text{см}}^{\alpha}=f_{\text{CaSiO}_3}^{\text{Орх}}\approx 10$.

С учетом указанных ограничений по уравнениям (8), (11), вычислены коэффициенты распределения для пар ортопироксен — гранат, равновесных в $T-P$ -условиях гранулитовой фации метаморфизма. Результаты приведены в табл. 1, где выделены три группы пород, в каждой из которых температуры и давления равновесия близки. Это вытекает из линейной зависимости между величинами логарифма коэффициента распределения ($\lg K$) и ψ , причем при экстремуме химического потенциала Са ($\psi=-1$) $\lg K=0$. Рис. 1 иллюстрирует сказанное.

Относительное положение на рис. 1 линии сапфириновых гнейсов (I), отвечающей высокому давлению и умеренной (для гранулитовой фации) температуре, свидетельствует о возрастании наклона изотерм — изобар $\lg K$ к оси ψ с увеличением давления. По-видимому, такое же влияние оказывает и понижение температуры. По крайней мере температуры равновесия пород группы II, определенные (13) по биотит-гранатовому геотермометру Л. Л. Перчука (15), невелики, а отсутствие кварца в равновесном парагенезисе 9 (группа III) указывает на повышенную температуру (14).

В табл. 1 для сравнения даны логарифмы коэффициентов распределения железа (с марганцем) и магния. При использовании закисного или общего Fe принципиальная картина остается той же: коэффициенты K_1 и K_2 закономерно меняются с составом по изотермам — изобарам $\lg K$. Коэффициенты распределения двух компонентов K_1 и K_2 могут быть непо-

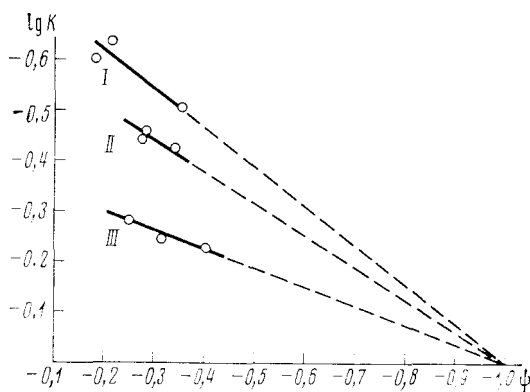


Рис. 1. Изотермы — изобары логарифма коэффициента распределения $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Mg}-\text{Ca}$ между ортопироксеном и гранатом из пород гранулитовой фации (обозначения см. в табл. 1)

Таблица 1

Логарифмы коэффициентов распределения $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Mg}-\text{Ca}$ [$\lg K$], $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Mg}$ [$\lg K_1$] и $(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}+\text{Mn})-\text{Mg}$ [$\lg K_2$] между ортопироксеном и гранатом из пород гранулитовой фации

Группа	№№ п.п.	№ образца	$-\psi$	$-\lg K$	$-\lg K_1$	$-\lg K_2$	Источник
I	1	—	0,182	0,601	0,563	0,509	(10)
	2	1105-2	0,212	0,637	0,467	0,299	(11)
	3	381	0,353	0,508	0,318	0,250	(12)
II	4	1827	0,274	0,443	0,467	0,453	(13)
	5	1030	0,283	0,459	0,447	0,415	»
	6	1808-3	0,339	0,426	0,380	0,360	»
III	7	1986	0,250	0,285	0,547	0,519	»
	8	1978-2	0,316	0,248	0,455	0,470	»
	9	15-4	0,403	0,231	0,357	0,401	(14)

Примечание. №№ 1—3 — сапфириновые гнейсы: гранат + ортопироксен + сапфирин + кордиерит + силлиманит (±кианит) ±шпинель; №№ 4—6 — гранат-гиперстен-биотитовые гнейсы; № 7 — гранат-гиперстеновый гнейс; № 8 — гранат-двупироксеновый гнейс; № 9 — гранат-двупироксен-роговообманковый гнейс. №№ 4—9 — из бассейна р. Тимптон, Алданский щит.

средственно привлечены для оценки T — P -условий равновесия лишь при близости валовых химических составов пар ортопироксен — гранат по содержанию трех компонентов — $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$, Mg и Ca .

Применение коэффициента распределения трех компонентов позволяет гораздо лучше связать вариации химических составов минералов с равновесными температурой и давлением. Тем самым открываются широкие возможности для совершенствования существующих и создания новых геологических термобарометров.

Автор глубоко благодарен академику А. В. Сидоренко за научное руководство работой.

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Kretz, J. Geol., v. 69, № 4 (1961). ² Д. С. Коржинский, Сб.: Химия земной коры, т. 1, Изд-во АН СССР, 1963. ³ А. В. Сторонкин, М. М. Шульц, ЖФХ, т. 34, № 10 (1960). ⁴ М. П. Сусарев, там же, т. 32, № 8 (1958). ⁵ A. S. Jordan, J. Electrochem. Soc., v. 119, № 1 (1972). ⁶ L. S. Darken, Trans. Metal. Soc. AIME, т. 239, № 1 (1967). ⁷ J. Richter, Zs. Naturforsch., B. 26a, № 6 (1971). ⁸ А. В. Сторонкин, Термодинамика гетерогенных систем, ч. II, Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. ⁹ J. W. Larimer, P. R. Buseck, Geochim. cosmochim. acta, v. 38, № 3 (1974). ¹⁰ F. Barker, Am. Mineral., v. 49, № 1—2 (1964). ¹¹ Б. Г. Луц, Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии, «Наука», 1974. ¹² Л. П. Бондаренко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 10 (1971). ¹³ Г. М. Другова и др., Гранулитовая фация метаморфизма, «Наука», 1972. ¹⁴ В. И. Кицул, В. С. Шкодзинский, А. Н. Зедгенизов, Сб.: Петрология гранулитовой фации Алданского щита, «Наука», 1973. ¹⁵ Л. Л. Перчук, Равновесия породообразующих минералов, «Наука», 1970.