

Национальная Академия наук Украины
Институт геохимии, минералогии и рудообразования

На правах рукописи

УДК 536.7:549

КУРЕПИН Виктор Александрович

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ
И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

Специальность 04. 00. 02 - геохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геологических наук

Киев 1995



Диссертация в Институте геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В. С. Урусов

доктор геолого-минералогических наук,
член-корреспондент НАН Украины Р. Я. Белевцев

доктор геолого-минералогических наук А. А. Вальтер

Ведущая организация : Институт экспериментальной
минералогии РАН (Черноголовка)

Защита состоится "6" декабря 1995 г. в 14 часов на
заседании специализированного совета Д. 50.08.01 при Институте
геохимии, минералогии и рудообразования НАН-Украины.

Адрес: 252680 , Украина, Киев-142, пр.Палладина, 34
для телеграмм Киев-142, Минерал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМР
НАН Украины

Автореферат разослан " " _____ 1995 г.

Ученый секретарь специализированного совета

доктор геолого-минералогических наук

С. Г. Кривдик

ВВЕДЕНИЕ

Геологическая термобарометрия, начало которой положили Д. С. Коржинский, Г. Рамберг и Т. Барт, благодаря работам Л. Л. Перчука, С. К. Саксены, Б. Дж. Вуда и многих других исследователей превратилось в интенсивно развивающееся научное направление, применение методов которого составляет непрерывную часть современных петрологических исследований. Для дальнейшего прогресса этого направления необходимо повышение надежности термодинамической основы геологической термобарометрии, определение и повышение точности сведений о PT -зависимости констант равновесия для реакций между компонентами и соотношений активность-состав для минералов.

Пополнение банка термодинамических констант экспериментальным путем идет очень медленно из-за большой трудоемкости такой работы, и поэтому необходимо максимально использовать другой путь - оценку термодинамических констант минералов на основе взаимосвязи между ними, между термодинамическими и кристаллохимическими характеристиками минералов, и разрабатывать более точные методы такой оценки.

Большое значение имеет разработка методов оценки конфигурационной энтропии минералов по сведениям или допущениям о закономерностях размещения изоморфных атомов. При отсутствии иной информации о функциях смещения минерала в качестве активности компонентов используется вклад в нее конфигурационной энтропии, которая оценивается с помощью моделей твердых растворов. Однако наиболее применяемые в геологической термобарометрии термодинамические модели твердых растворов (регулярная, квазихимическая и их модификации); созданные первоначально для описания металлических сплавов, не предусмат-

ривают одного из важнейших факторов упорядочения атомов - различия их зарядов, что является особенностью широко распространенного в минералах гетеровалентного изоморфизма. Поэтому необходимы теоретическое исследование взаимосвязи между закономерностями распределения атомов и термодинамическими функциями минералов как многокомпонентных многопозиционных твердых растворах с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом и разработка соответствующих термодинамических моделей. Повышение точности оценок активности компонентов в минералах увеличивает возможности и надежность геологической термобарометрии.

Таким образом, актуальность темы определяется 1) необходимостью расширения и укрепления термодинамической базы данных для геологической термобарометрии и других областей применения термодинамики минералов, 2) необходимостью теоретического обоснования оценки соотношений активность-состав в минералах с гетеровалентным изоморфизмом.

Цель исследования - разработка методов оценки термодинамических констант минералов и конфигурационного вклада в активность компонентов твердых растворов минералов на основе связи между термодинамическими и кристаллохимическими характеристиками, применение результатов для анализа распределения компонентов между минералами в геологической термобарометрии.

Задачи исследования: 1) изучение связи между пространственными и энергетическими параметрами минералов, между изменением этих параметров при изоморфных замещениях; 2) теоретическое исследование термодинамики минералов с гетеровалентным изоморфизмом; 3) разработка термодинамических моде-

лей минералов на кристаллохимической основе; 4) термодинамический анализ распределения компонентов между минералами и способности минералов концентрировать определенные элементы; 5) исследование распределения компонентов между минералами и определение термодинамических условий образования высокоглиноземистых бердичевских гранитов как полигона для проверки термодинамических моделей минералов и калибровки геотермометров.

Новизна и научная значимость результатов.

Выявлены новые особенности закономерной связи между энергетическими и пространственными параметрами минералов разных изоструктурных рядов, что позволяет провести систематизацию и ревизию термодинамических и кристаллохимических характеристик минералов, оценивать их неизвестные значения, увеличить банк термодинамических констант.

Обнаружена корреляция между энергетическими и пространственными эффектами полного изоморфного замещения в минералах с близким характером химической связи между изоморфными атомами и их окружением, которая также может быть использована для ревизии и увеличения банка термодинамических данных.

Проведено теоретическое исследование термодинамики минералов с учетом ближнего порядка, обусловленного различием зарядов изоморфных атомов при гетеровалентном изоморфизме, и разработана термодинамическая модель локально электронейтрального (ЛЭН) твердого раствора, а также модель гетеровалентного твердого раствора с равновесным нарушением локальной электронейтральности. Выведены уравнения вклада конфигурационной энтропии в активность компонентов минералов при отсутствии и наличии ближ-

него порядка, обусловленного локальной компенсацией зарядов. Показана применимость ЛЭН модели биотита, проведена калибровка новых геотермометров. Установлена вертикальная зональность бердичевских гранитов, а также метаморфических пород ряда районов Украинского щита.

Основные защищаемые положения.

1. В группах минералов, у которых как катионы, так и анионы являются электронными аналогами, существует корреляция не только между пространственными или энергетическими параметрами членов разных изоструктурных рядов, объединяющих однотипные соединения, но и между коэффициентами связывающих их линейных уравнений.

2. Изменения термодинамических функций и изменения мольного объема при полном замещении атомов одного сорта А атомами другого сорта В в минералах с одинаковой координацией этих атомов и близким характером химической связи между ними и их окружением связаны линейной или нелинейной зависимостью (для соотношений $\Delta S_r, \Delta S_{rA} - \Delta V_{rA}$ и $\Delta H_{rA}, \Delta G_{rA} - \Delta V_{rA}$ соответственно). В минералах, образующих ряд однотипных изоструктурных соединений, при таком замещении изменения термодинамических функций и изменения межатомных расстояний связаны линейными соотношениями.

3. Более электроположительные элементы концентрируются в минералах с меньшим энергетическим эффектом ΔG_{rA} замещения атомов А атомами В и перераспределяются в минералы с большим энтальпийным эффектом ΔH_{rA} при повышении температуры. Показателями минералов - концентраторов определенных элементов могут служить объемные эффекты ΔV_{rA} ВА-замещения атомов. Концентраторы более электроположительных элементов имеют

большой объемный эффект ΔV_{BA} среди минералов с той же координацией атомов А и В, если эти элементы относятся или к главной, или к побочной подгруппе Периодической системы, а прочие элементы - к главным подгруппам, или меньший объемный эффект, если один из изоморфных атомов относится к главной, а другой к побочной подгруппам или если соединения содержат элементы побочных подгрупп.

4. В минералах с гетеровалентным изоморфизмом термодинамические следствия ближнего порядка, обусловленного стремлением к локально электронейтральному размещению атомов, наиболее существенны при малом числе вариантов размещения ионов-компенсаторов вокруг компенсируемых ионов в кристаллической структуре. Поэтому для выражения соотношений активность-состав для низкосимметричных минералов с такими особенностями (например, биотитов) предпочтительно применение термодинамических моделей твердых растворов, учитывающих ближний порядок.

5. Бердичевские граниты возникли в интервале РТ-условий от ~500 МПа и 630°С до 670 МПа и 790°С при андалузит-силлиманитовом типе метаморфизма с температурным градиентом около 30°/км, который обусловил вертикальную зональность этих пород. Такое же соотношение между температурой и давлением метаморфизма характерно для кордиеритсодержащих гнейсов других районов Украинского щита.

Все научные выводы диссертации сделаны и сформулированы автором диссертационной работы.

Практическое значение работы определяется важной ролью достоверности термодинамической базы данных и оценок активность-состав для термодинамических расчетов в геологической

термобарометрии, физико-химическом моделировании в геохимии, экологии, химической технологии и материаловедении. Корреляционные зависимости между энергетическими и пространственными параметрами минералов изоструктурных рядов, между эффектами замещения элементов могут быть использованы для оценки неизвестных значений термодинамических констант минералов, для расширения и ревизии термодинамической базы данных. Теоретическое обоснование оценки активности компонентов в минералах с гетеровалентным изоморфизмом расширяет возможности геологической термобарометрии, позволяя использовать новые показатели термодинамических условий.

Фактический материал и методы исследования. Основу диссертационной работы составляют результаты многолетних исследований термодинамических свойств минералов, распределения компонентов между сосуществующими минералами и определения термодинамических условий минеральных равновесий в горных породах Украинского щита при выполнении плановой тематики Института геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины.

Основными методами исследования были теоретический анализ соотношений между параметрами минералов, между закономерностями внутрикристаллического распределения атомов и термодинамическими свойствами, термодинамический анализ минеральных равновесий. Исследование распределения компонентов между минералами бердичевских гранитов и сопутствующих пород и определение условий их образования опирается на результаты полного силикатного анализа 170 минералов, а также результаты зондового анализа минералов, анализа на отдельные элементы.

Автор благодарен за помощь в исследовании минералов спе-

циальными методами сотрудником ИГМР АН Украины С. В. Геворкьян (ИК-спектроскопия), А. М. Калиниченко (метод ПМР), Г. А. Малюк (масс-спектрометрия), В. С. Мельникову (рентгеноструктурный анализ), Э. В. Польшину (метод ЯГР), М. Н. Тарану (оптическая спектроскопия), Д. В. Уточкину (оптические исследования), сотрудникам лаборатории химического анализа и лаборатории рентгено-флуоресцентного анализа ИГМР, С. Б. Степченко за помощь в математических расчетах, сотрудникам ИЗМ РАН (Черноголовка) Л. Я. Арановичу и К. К. Подлесскому за помощь в проведении микрозондового анализа минералов. Автор признателен А. Я. Парфеновой за помощь в оформлении диссертации.

Апробация работы. Основные результаты опубликованы в монографии, 40 статьях, 23 тезисах докладов на III, IV, V и VI Всесоюзных симпозиумах по изоморфизму (Киев, 1974; Казань, 1977; Черногловка, 1981; Звенигород, 1988), X и XI Всесоюзных совещаниях по экспериментальной минералогии (Киев, 1978; Черногловка, 1986), I и II Всесоюзных симпозиумах "Термодинамика в геологии" (Суздаль, 1985; Миасс, 1988), VI и VII Всесоюзном петрографическом совещаниях (Ленинград, 1981; Новосибирск, 1986), Симпозиуме Уппсальского университета "Систематика термодинамических данных" (Уппсала, Швеция, 1990), II Междунар. симпозиуме "Термодинамика природных процессов" (Новосибирск, 1992), XVI съезде ММА (Пиза, 1994), Ежегодных семинарах экспериментаторов (ГЕОХИ, Москва), Выездных сессиях комиссии по изоморфизму ВМО АН СССР.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 205 страниц машинописного текста, включает 67 таблиц, 47 рисунков и список литературы из 302 наименований.

Глава 1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ МИНЕРАЛОВ РАЗНЫХ ИЗОСТРУКТУРНЫХ РЯДОВ

Многие пространственные и энергетические параметры минералов, такие как межатомное расстояние, мольный объем, теплоемкость, энтропия, удобно в первом приближении считать аддитивными величинами, равными сумме значений параметров компонентов. На принцип аддитивности опираются системы ионных и атомных радиусов, системы инкрементов объема (Biltz, 1934), теплоемкости и энтропии (Robinson and Naas, 1987), энергии Гиббса и энтальпии образования (Chermak and Rimstidt, 1989), которые были предложены для приближенного расчета этих параметров минералов.

Обнаружение закономерностей в отклонениях от аддитивности дает возможность значительно более точно предсказывать пространственные и энергетические параметры минералов. Неаддитивность проявляется при сравнении какого-либо параметра изоструктурных однопипных минералов элемента А, образующих ряд АХ ($X = X_1, X_2, X_3, \dots$), и аналогичных минералов ряда ВХ.

Исследованы соотношения межатомных расстояний R , мольного объема V , модуля объемного сжатия K_p , теплоемкости c_p , энтропии S и энтальпии образования ΔH_f у наиболее изученных соединений - щелочных галогенидов, а также соотношения некоторых из этих параметров у оксидов и халькогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и актиноидов, у соединений переходных металлов и других соединений. Все эти соотношения указывают на закономерность отклонений энергетических и пространственных параметров минералов от аддитивности.

Условием корреляции между свойствами F минералов рядов АХ

и ВХ является близкий характер химической связи соединений, объединяемых в один ряд. Отклонение от единицы углового коэффициента b_f в линейных соотношениях между значениями какого-либо параметра F минералов АХ и ВХ

$$F(BX) = a_f + b_f F(AX) \quad (1.1)$$

отражает степень отклонения от аддитивности. Обнаружено, что у таких соединений как щелочные галогениды или щелочноземельные оксиды и халькогениды, у которых и катионы, и анионы являются электронными аналогами, существует корреляция между коэффициентами a_f и b_f уравнений для группы рядов (рис.1), которую можно выразить линейным уравнением

$$a_f = \alpha + \beta_f b_f \quad (1.2)$$

Если АХ и ВХ - однотипные изоструктурные соединения с близким характером химической связи, то $\alpha = -\beta$.

Существует общая закономерность для всех рассмотренных параметров, кроме V и ΔH_f , для однотипных изоструктурных соединений, у которых как катионы, так и анионы относятся к одной подгруппе или семейству элементов. Чем крупнее общий ион в ряду соединений ВХ, тем меньше различие параметров у членов одного ряда и поэтому меньше коэффициенты b_f линейных уравнений (1.1). Различие R, K_p , c_p и S в рядах щелочных галогенидов с общим анионом уменьшается от фторидов MF к йодидам MI и соответственно уменьшаются коэффициенты b_f линейных соотношений F(MF)-F(MX). То же характерно для рядов галогенидов с общим катионом и для рядов других рассмотренных соединений. Это отражает отрицательная величина коэффициентов β_f уравнения (1.2) для R оксидов и халькогенидов ^{лантанидов} ($\beta_R = -607.6$ пм), для c_p щелочных галогенидов ($\beta_C = -53.87$ Дж/К), S щелочноземельных оксидов и халькогенидов ($\beta_S = -90.0$

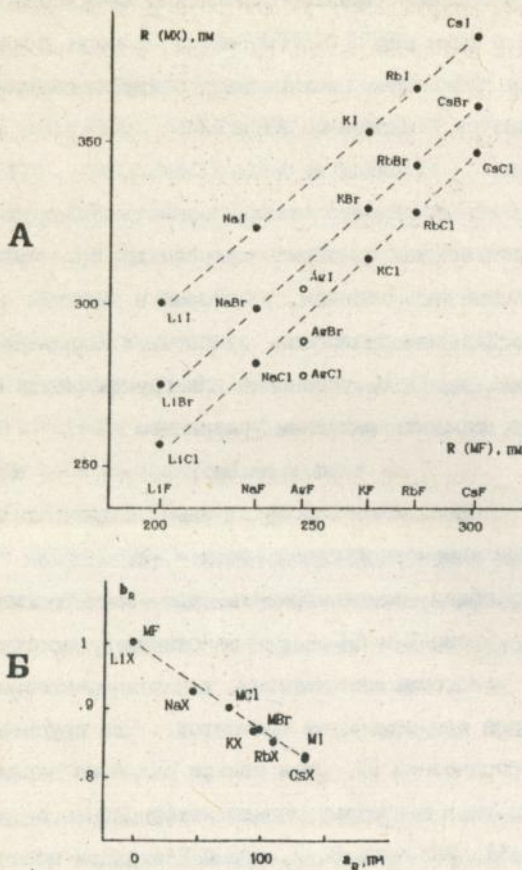


Рис.1. Соотношение между межатомами расстояниями R в щелочных фторидах MF и других щелочных галогенидах MX с общим анионом $X - Cl, Br, I$ (А) и соотношение между коэффициентами a_R и b_R линейных уравнений (1.1) для $R(MF)-R(MX)$ и $R(LiX)-R(MX)$ (Б). Разаличаются соотношения между R у галогенидов щелочных металлов и галогенидов серебра.

Дж/К). Знание коэффициента β_f для группы соединений позволяет рассчитать значения параметра F для всех членов любого ряда соединений, если известно значение F хотя бы одного соединения этого ряда. Расчет этим способом коэффициентов линейных уравнений и параметров элементарной ячейки $a = 2R$ и мольного объема V оксидов и халькогенидов ^{актиноидов} лантаноидов MX ($X = O, S, Se, Te$ и $M = U, Pu, Pa, Np, Am, Th$) типа $NaCl$ позволил обнаружить инверсию в соотношениях $a(MX) - a(MO)$, при которой положительные значения коэффициента b сменяются отрицательными. Если у оксидов R (и V) возрастают от UO к ThO в последовательности, соответствующей приведенному выше ряду актиноидов, у сульфидов и особенно у теллуридов различие R (и V) у членов одного ряда становятся значительно меньшими, то у теллуридов R (и V) уменьшаются от UTe к $ThTe$. Это показывает приближенность системы ионных радиусов, неаддитивность межатомных расстояний и их зависимость от особенностей химической связи.

С увеличением размера общего иона в ряду однотипных изоструктурных соединений MX различие V у членов ряда и, соответственно, коэффициент b_f может как возрастать, как у щелочных галогенидов, так и уменьшаться, как у оксидов и халькогенидов лантаноидов. Соотношения между V некоторых рядов, например щелочноземельных оксидов MO и гидрогалогенидов MHX , а также между Δn_f щелочных галогенидов сильно отклоняются от линейных и значительно точнее описываются квадратичным уравнением (1.3). К более точной оценке неизвестных значений параметров приводит сравнение рядов соединений с более близкой химической связью.

Глава 2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ МИНЕРАЛОВ

Проведено исследование соотношений между изменением энергетических и пространственных характеристик соединений $AХ$ ($X = X_1, X_2, X_3, \dots$) при полной замене в них атомов A атомами B . Различие соответствующих характеристик структурных аналогов $AХ$ и $BХ$ можно назвать эффектом полного изоморфного BA -замещения вне зависимости от реальных пределов и возможности BA -изоморфизма. Таковы энтальпийный $\Delta H_{BA} = \Delta H_f(BX) - \Delta H_f(AX)$, энтропийный $\Delta S_{BA} = S(BX) - S(AX)$, объемный $\Delta V_{BA} = V(BX) - V(AX)$ и другие эффекты BA -замещения.

Изменение энергетических и пространственных параметров при BA -замещении, которое было бы постоянным при аддитивности, в действительности непостоянно. При замене ионов F ионами $Bг$ в щелочных фторидах MF ($M = Li, Na, K, Rb$) при переходе от LiX к RbX энтальпийный эффект ΔH_{BA} постепенно уменьшается от 263.7 до 161.4 кДж/моль. При этом изменение межатомного расстояния ΔR_{BA} , которое при постоянстве ионных радиусов r должно быть постоянным и равным $2(r_{Bг} - r_F)$, изменяется от 73.7 до 61.4 пм, а объемный эффект ΔV_{BA} возрастает от 15.22 до 21.76 см³/моль.

Связь между изменением энергии и межатомных расстояний.

Анализ соотношений между энергетическими и пространственными параметрами в щелочных галогенидах, щелочных и щелочноземельных оксидах и сульфидах, а также в ряде других соединений показал, что в бинарных изоструктурных соединениях ряда $AХ$ при замене атомов A атомами B изменения энергетических параметров ΔU (энергии связи D , энергии атомизации E , энтальпии образования ΔH_f) и изменения межатомных расстояний

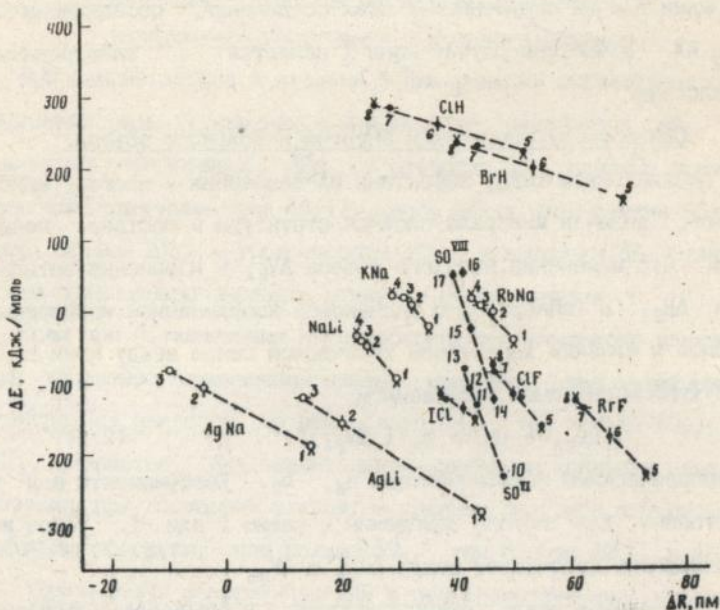


Рис. 2. Связь между изменением энергии атомизации ΔE и изменением межатомного расстояния ΔR при полном изоморфном замещении

1-9 - соединения щелочных металлов MX структурного типа $NaCl$ (1 - MF , 2 - MCl , 3 - MBr , 4 - MI , 5 - LiX , 6 - NaX , 7 - KX , 8 - RbX , 9 - CsX); 10-14 - соединения щелочноземельных металлов MX структурного типа $NaCl$ (10 - MgX , 11 - CaX , 12 - SrX , 13 - BaX); 14-17 - соединения щелочных металлов M_2X структурного типа CaF_2 (14 - Li_2X , 15 - Na_2X , 16 - K_2X , 17 - Rb_2X). Указаны типы замещения

ΔR связаны линейной зависимостью

$$\Delta U = a_{ij} + b_{ij} \Delta R, \quad (2.1)$$

которая для $\Delta E_{BA} - \Delta R_{BA}$ показана на рис. 2. Условием такой корреляции является близкий характер химической связи между атомами А и их окружением у всех соединений, объединяемых в ряд АХ. В частном случае ионы Х являются электронными аналогами.

Связь между изменением энергии и мольного объема.

Анализ связи между эффектами ВА-замещения у многих минералов, включая минералы сложной структуры и состава, показал, что изменения мольного объема ΔV_{BA} и изменения энтальпии ΔH_{BA} в минералах с одинаковой координацией изоморфных атомов и близким характером химической связи между ними и их окружением связаны соотношением

$$\Delta H_{BA} = (a_n + b_n (\Delta V_{BA})^m)^n, \quad (2.2)$$

с эмпирическими коэффициентами a_n , b_n . Коэффициенты m и n постоянны для группы замещений и равны 1 или -1. Такое же соотношение существует между ΔS_{BA} и ΔV_{BA} .

Соотношения между энергетическими и объемными эффектами определенного ВА-замещения сильно зависят от особенностей химической связи между изоморфными атомами и их окружением. При одной и той же координации атомов А(и В) соотношения $\Delta H_{BA} - \Delta V_{BA}$, а также $G_{BA} - \Delta V_{BA}$ различны у соединений элементов главных подгрупп Периодической системы и у соединений, содержащих атомы переходных металлов или элементов подгрупп 16 и 26 (Cu, Zn и др.). Если не участвующие в замещении атомы относятся к элементам главных подгрупп и при ВА-замещении не происходит существенного изменения химической связи, например при взаимных замещениях ионов главных подгрупп или пе-

переходных металлов, то чем больше ΔV_{BA} , тем меньше ΔH_{BA} и ΔG_{BA} . Напротив, при замещении ионов элементов главных подгрупп ионами переходных металлов чем больше ΔV_{BA} , тем больше ΔH_{BA} и ΔG_{BA} .

Связь между изменением энтропии, теплоемкости, межатомного расстояния и мольного объема

При замене атомов А атомами В бинарных изоструктурных соединениях ряда AX изменения межатомного расстояния ΔR_{BA} и изменения теплоемкости ΔC_{pBA} и энтропии ΔS_{BA} связаны линейными соотношениями типа (2.1). Связь между изменениями мольного объема ΔV_{BA} , теплоемкости ΔC_{pBA} и энтропии ΔS_{BA} также можно приближенно выразить этими же соотношениями.

Если при BA-замещении не происходит значительного изменения характера химической связи, например, при замещениях электронных аналогов, то чем больше ΔV_{BA} , тем меньше ΔC_{pBA} и ΔS_{BA} . Напротив, при значительном изменении ионности связи, например при замещении элементов главных подгрупп элементами побочных подгрупп, чем больше ΔV_{BA} , тем больше ΔC_{pBA} и ΔS_{BA} .

Связь между энергетическими и пространственными параметрами минералов как средство увеличения банка термодинамических данных.

Расчет энтальпийного эффекта ΔH_{BA} по объемному эффекту ΔV_{BA} BA-замещения с помощью уравнения (2.2) дает возможность оценить энтальпию образования ΔH_f соединения BX, используя сведения о ΔH_f (AX),

$$\Delta H_f (BX) = \Delta H_f (AX) + \Delta H_{BA} \quad (2.3)$$

В большинстве случаев такие оценки мало отличаются от экспериментальных определений (табл.1). Случаи значительного расхождения этих величин (например у MF_2) могут быть связаны с

погрешностью эксперимента или с особенностями минералов и заслуживают специального изучения. Установленные соотношения относятся только к решеточной энергии кристаллов, и поэтому из рассмотрения должна быть исключена энергия магнитного ра-

Таблица 1

Сравнение эмпирических значений $\Delta H_f(\text{FeX})$ соединений железа с результатами расчета по уравнению (2.2)

Общая формула	Простр. группа	$ \Delta V_{\text{FeMg}} $ см ³	$ \Delta H_{\text{FeMg}} $ кДж	$-\Delta H_f$, кДж/моль			
				MgX		FeX	
				эмп.	расч.	эмп.	расч.
MnI ₂	P $\bar{3}m1$	-4,04	248	364	116	115.8	
MnBr ₂	P $\bar{3}m1$	-2,38	272,9	524,3	251,4	252.0	
MnCl ₂	R $\bar{3}m$	-0,62	299,6	641,3	341,7	338.0	
MnFe ₂ O ₄	Fd $\bar{3}m$	-0,05	312,6	1428,4	1115,8	1113.1	
MnTiO ₃	R $\bar{3}$	0,83	339,5	1572,8	1233,3	1237.6	
M(OH) ₂	P $\bar{3}m1$	0,87	356,5	925,5	569	589.6	
M ₂ SiO ₄	Pbnm	1,32	346,6	2171,9	1478,8	1476.9	
MCO ₃	R $\bar{3}c$	1,35	351,3	1112,5	761,2	764.5	
M ₂ Si ₂ O ₆	Pbca	1,55	350,6	3089,4	2388,2	2383.0	
CaMSi ₂ O ₆	C2/c	1,76	356,7	3260,2	2843,5	2900.9	
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂		1,73	358.1	6215.3	-	5140.9	
M ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Cccm	1,92	363.4	9161.5	-	8434.7	
MFe ₂	P4/m $\bar{3}m$	2.34	375.7	1124.2	661	748.5	

Параметры уравнения (2.2): $a_H = 3,163 \cdot 10^{-3}$, $b_H = -2,146 \cdot 10^{-4}$.

$m = 1$, $n = -1$.

зупорядочения соединений переходных металлов, которая невелика при стандартных условиях.

Глава 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Разработана модель гетеровалентного твердого раствора с локально электронейтральным размещением атомов, в котором отсутствуют заряженные дефекты, а также модель гетеровалентного твердого раствора с равновесным количеством таких дефектов.

Модель локально электронейтрального (ЛЭН) твердого раствора $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$ с гетеровалентным изоморфизмом $A^+X^- = B^+Y^-$

Конфигурационная энтропия. При размещении атомов, при котором можно условно выделить электронейтральные ассоциаты A^+X^- и B^+Y^- , подобные молекулам, отсутствуют заряженные дефекты, т.е. участки со значительным избытком положительного или отрицательного зарядов. При отсутствии порядка в размещении ассоциатов размещение атомов в позициях одного типа, например a , можно считать хаотичным, а в позициях другого типа зависящими от первого и обеспечивающим локальный баланс зарядов. Это обуславливает выделение двух вкладов в конфигурационную энтропию

$$S_{conf} = S_{rand} + S_{LEN} \quad , \quad (3.1)$$

из которых первый (S_{rand}) отражает хаотичное размещение атомов в позициях a , а второй (S_{LEN}) отражает возможность различной ориентировки ассоциатов A^+X^- и B^+Y^- при каждом из вариантов размещения атомов A и B в позициях a .

Комбинаторная задача оценки S_{LEN} решена на примере клинопироксенового твердого раствора $(Ca_x Na_{1-x})^{M2} (Mg_x Al_{1-x})^{M1} Si_2 O_6$ ряда диопсид-жадеит, для которого найдено

$$S_{LEN} = x(1-x)R \ln 3 \quad (3.2)$$

Поскольку в клинопироксене каждая позиция M1 окружена тремя позициями M2, т.е. координационное число $k(M1-M2) = 3$, то для S_{conf} ЛЭН твердого раствора $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$ с любым k принято уравнение

$$S_{conf} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + x(1-x)R \ln k, \quad (3.3)$$

которое согласуется с S_{conf} в твердых растворах при ничтожном содержании одного из компонентов. S_{conf} тем больше, чем больше k , причем при $k = 1$ она такая же, как у однопозиционного раствора $(A_x B_{1-x})$, а при большом k близка к S_{conf} регулярного твердого раствора $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$.

Заселенность ближайшей координационной сферы. В ЛЭН твердом растворе $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$ вероятность того, что ближайшими соседями атома А или В являются $k - j$ атомов X и j атомов Y ($1 < j < k$), равна соответственно

$$C_{k-1}^j x^{k-j-1} (1-x)^j \quad \text{и} \quad C_{k-1}^{j-1} x^{k-j-1} (1-x)^j,$$

где C_k^j - число сочетаний из k по j , равное $k! / (j!(k-j)!)$. Нарушающие баланс зарядов группировки $A(Y_k)$ и $B(X_k)$ становятся невозможными. Исследование методом ЯГР природных омфацитов (Aldridge et al., 1978) показало отсутствие группировок Fe^{2+} (NaNaNa), нарушающих локальный баланс зарядов, что согласуется с моделью ЛЭН твердого раствора.

Энтальпия смешения. Анализ энергии регулярного и ЛЭН твердых растворов $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$ как суммы энергии взаимодействия между атомами, занимающими ближайшие позиции а, ближайшие позиции б и ближайшие позиции а и б, привел к следующим выражениям теплоты смешения:

$$\Delta H_{гог}^M = x(1-x)(U_1 + U_2 - U_3) \quad (3.4)$$

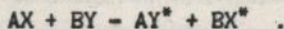
$$\Delta H_{LEN}^M = x(1-x)(U_1 + U_2 - (1 - 1/k) U_3) \quad (3.5)$$

где U_1 , U_2 и U_3 - энергия квазихимических реакций
 $AA + BB = 2AB$ (1), $XX + YY = 2XY$ (2) и $AY + BX = AX + BY$ (3).
 Поскольку $U_3 < 0$, то чем больше k , тем меньше различие теплоты смешения регулярного и ЛЭН твердых растворов при прочих равных условиях и тем меньше выигрыш энергии в результате размещения атомов с соблюдением локального баланса зарядов.

Анализ S_{conf} и ΔH^M показывает, что чем меньше координационное число k , тем больше различие термодинамических свойств регулярного и ЛЭН твердых растворов $(A_xB_{1-x})^a(X_xY_{1-x})^b$.

Твердые растворы с равновесным нарушением локальной электронейтральности. Повышение температуры делает термодинамически устойчивым состояние минерала с нарушенным локальным балансом зарядов атомов и более высокой энтальпией и энтропией, чем при соблюдении локальной электронейтральности. Анализ термодинамики твердого раствора $(A_xB_{1-x})^a(X_{x-s}Y_{1-x-s}X_s^+Y_s^+)^b$, у которого группировки AY^+ и BX^+ имеют нескомпенсированные электростатические заряды, привел к следующим выводам.

ЛЭН состояние твердого раствора является термодинамически устойчивым при температурах $T < H^*/2R$, где H^* - энтальпия квазихимической реакции образования заряженных дефектов



При $T > H^*/2R$ количество заряженных дефектов возрастает с ростом температуры и твердый раствор находится в состоянии, промежуточном между ЛЭН и неупорядоченным состояниями. В отличие от разбавленных твердых растворов при высокой концентрации обоих компонентов влияние ближнего порядка на термодинамические свойства проявляется даже при высоких температурах ($T > H^*/10R$).

Многокомпонентные многопозиционные ЛЭН твердые растворы.

Если в эквивалентных позициях твердого раствора нет изовалентных ионов разного сорта, то его S_{conf} можно рассматривать как сумму энтропийных вкладов S_1 и S_2 , соответственно определяемых 1) числом перестановок ЭН-группировок, соответствующих миналам или ЭН-ассоциатам и 2) числом вариантов взаимной ориентировки ассоциатов при фиксированном положении одного из атомов каждого ассоциата. Первый вклад S_1 в простейшем случае можно принять равным энтропии идеального молекулярного раствора

$$S_1 = \sum N_i \ln N_i \quad (3.6)$$

где N_i - мольная доля минерала i . Второй вклад S_2 определяется особенностями кристаллической структуры; в координационных соединениях он может быть значителен, тогда как в низкосимметричных некоординационных соединениях мал и им можно пренебречь. Поэтому в зависимости от структурных особенностей ЛЭН твердого раствора $(A, B, \dots)_m^a (X, Y, \dots)_n^b$ величина его S_{conf} может быть близкой к ее оценке как по модели регулярного, так и модели молекулярного раствора.

Если изовалентные атомы разного сорта занимают эквивалентные позиции, например атомы A', A'', \dots в позициях a или атомы X', X'', \dots в позициях b , то возможность их перестановок друг на место друга увеличивает конфигурационную энтропию на

$$S_3 = A' \ln(A' / (A' + A'' + \dots)) + A'' \ln(A'' / (A' + A'' + \dots)) \quad (3.7)$$

для атомов каждой валентности в каждом типе эквивалентных позиций. При сильной корреляции между размещением атомов разных позиций, например A' и X' , вклад S_3 определяется по вариантам размещения только атомов A' при зависимом размеще-

нии атомов X' или наоборот.

Вклад S_{conf} в активность компонентов.

Регулярный многопозиционный твердый раствор. В выражениях вклада S_{conf} в активность компонентов (Темкин, 1946; Томпсон, 1967) не учтен часто встречающийся случай, когда эквивалентные позиции в миналах заняты атомами разного сорта, что обычно при гетеровалентном изоморфизме. При этом как многокомпонентный многопозиционный твердый раствор $(A_a B_b \dots)_m (X_x Y_y \dots)_n \dots$, так и его миналы $(A_{a1} B_{b1} \dots)_m (X_{x1} Y_{y1} \dots)_n \dots$, $(A_{a2} B_{b2} \dots)_m (X_{x2} Y_{y2} \dots)_n \dots$ обладают конфигурационной энтропией. С учетом этого выведено общее уравнение вклада S_{conf} в активность компонентов регулярного многокомпонентного многопозиционного твердого раствора

$$a_i = \prod_{\lambda} \prod_{Z} (z/z_i)^{z_i} \quad (3.8)$$

где z и z_i - числа атомов Z , занимающих позиции λ , в формульной единице твердого раствора и компонента i соответственно.

ЛЭН твердый раствор типа $(A_x B_{1-x})^a (X_x Y_{1-x})^b$ с гетеровалентным изоморфизмом $AX = BY$. При хаотичном размещении ассоциатов AX и BY в ЛЭН твердом растворе вклад S_1 в активность компонента AX определяет уравнение

$$a_{AX} = x k^{-(1-x)^2} \quad (3.9)$$

Его величина близка к оценке по модели регулярного раствора, равной x^2 , если k велико, и к оценке по модели молекулярного раствора при малом k . Последнее характерно для многих низкосимметричных минералов, таких как биотит.

Многокомпонентные многопозиционные ЛЭН твердые растворы

$(A', A'', B', B'', \dots)_m (X', X'', Y', Y'', \dots)_n$ с гетеровалентным изоморфизмом $AX = BY$. Если пренебречь S_2 , вклад S_{conf} в активность компонента $A'_m X'_n$ выражается уравнением

$$a(A'_m X'_n) = N_{AmXn} (A' / (A' + A'' + \dots))^m (X' / (X' + X'' + \dots))^n, \quad (3.10)$$

в которое входит суммарная концентрация N_{AmXn} в твердом растворе миналов $A'_m X'_n$ и одноптиных с ними миналов, а также отношения формульного числа ионов каждого сорта (A', X') к сумме чисел ивалентных ионов, занимающих те же структурные позиции.

Глава 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

Возможность оценить конфигурационную энтропию минерала и ее вклад в активность компонентов, опираясь на сведения или допущения о закономерностях размещения атомов в кристаллической структуре, позволяет создать простейшую модель твердого раствора, которая может быть уточнена, если имеющиеся данные позволяют учесть особенности других термодинамических функций и прежде всего нелинейную зависимость энтальпии от состава или катионного распределения. Это показано для ряда минералов.

Вюстит. Расчет термодинамических функций этого экспериментально тщательно исследованного минерала дает возможность выявить зависимость получаемых результатов от применяемых термодинамических моделей и методов вычислений.

Одновременный расчет по равновесным данным констант равновесия реакций с участием FeO и функций смешения нестехиометрического вюстита не позволяет определить реальные термодинамические характеристики при использовании модели молекулярного раствора. Он приводит к отрицательной величине параметра смешения W при рассмотрении вюстита как твердого

раствора FeO-FeO_x (Goel et al., 1980; Fei and Saxena, 1986). Подобный расчет при ином выборе мольных количеств указывает на отрицательную (для $\text{FeO-FeO}_{2/3}$) или знакопеременную (для $\text{FeO-FeO}_{3/4}$) избыточную энергию Гиббса и теплоту смешения.

Только предварительный расчет функций ΔG_f , ΔH_f и ΔS_f нестехиометрического вюститита позволяет определить реальные значения его функций смешения. Вюститовый твердый раствор $\text{FeO-Fe}_{3/4}\text{O}$ имеет положительную теплоту смешения ($W_{12} = 3.0$ и $W_{21} = 3.9$ кДж/моль при 1000°C), а его энтропия смешения почти в два раза меньше, чем при хаотичном размещении катионов в эквивалентных позициях.

Простые шпинели. Анализ термодинамики простых шпинелей $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ на основе регулярной модели с учетом энергии взаимодействия между ближайшими катионами приводит к уравнению катионного распределения

$$-RT \ln x^2 / (1-x)(2-x) = \Delta H^* + (1-2x)W, \quad (4.1)$$

где ΔH^* - разница энтальпии обращенной $B[AB]O_4$ и нормальной $A[B_2]O_4$ шпинелей. Параметр W отражает нелинейную зависимость энтальпии от степени обращенности, причем

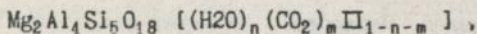
$$W = W_{(AB)} + 1/2W_{[AB]} - W_{(AB)}. \quad (4.2)$$

где $W_{(AB)}$, $W_{[AB]}$, $W_{(AB)}$ - энергия квазихимических реакций $1/2AA + 1/2BB = AB$, $1/2[AA] + 1/2[BB] = [AB]$ и $A[A] + B[B] = B[A] + A[B]$ соответственно. Это уравнение катионного распределения (Курепин, 1975, 1988), которое согласуется с моделью О'Нила и Навроцки (O'Neill and Navrotsky, 1983), описывает температурную зависимость катионного распределения, его стремление к $x = 2/3$ при повышении температуры и предсказывает фазовые переходы I рода обращенных шпинелей в нормальные при пониженных температурах. Регулярная модель пригодна

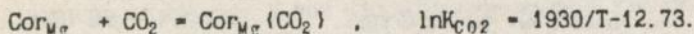
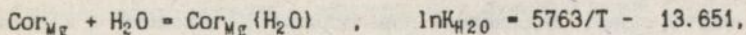
для описания термодинамики гетеровалентного изоморфизма в этом минерале с координационной структурой.

Геленит. Термодинамическое описание внутрикристаллического распределения катионов в гелените и в простых шпинелях одинаково, если принять структурную формулу геленита $Ca_2 (Al_x Si_{1-x})^{7+} (Si_x Al_{2-x})^{7+} O_8$. По сведениям о катионном распределении в гелените (Сигаловская, 1988) находим $\Delta H^* = -24.1$ кДж/моль и $W=64.1$ кДж/моль, что отражает значительную неидеальность смешения катионов Al и Si и нелинейную зависимость энтальпии геленита от x.

Кордиерит. Присутствие молекул H_2O , CO_2 и других летучих компонентов в расширенных участках каналов, которые имеются в структуре кордиерита, увеличивает $Sconf$ в связи с возможностью различного заселения этих полостей и превращает кордиерит в твердый раствор. При нахождении в такой полости одной молекулы H_2O или CO_2 структурную формулу Mg-кордиерита можно представить в виде



где Π - вакантная полость. Конечными членами твердого раствора являются кордиериты $Cor(H_2O)$, $Cor(CO_2)$ и $Cor(\Pi)$, у которых все полости заняты молекулами H_2O , CO_2 или вакантны. Вклад $Sconf$ в активность этих компонентов при хаотичном распределении молекул H_2O и CO_2 по занимаемым ими позициям равен n, m и 1-n-m соответственно. Из экспериментальных данных по растворимости H_2O (Mirwald et al., 1979) и CO_2 (Аранович и др., 1981) в кордиерите следуют оценки констант равновесия реакций гидратации и карбонатизации



Близость рассчитанной энтальпии ΔH^0 реакции гидратации (47.9 кДж/моль при 1000°С) к результатам калориметрического изучения (41.8±1.6 кДж/моль в стандартных условиях), которые указывают на линейную зависимость энтальпии от n (Carey, Navrotsky, 1992), подтверждает достоверность модели.

Рассчитана растворимость H_2O и CO_2 в кордиерите как функция температуры, давления и состава флюида, а РТ-зависимость доли вакантных полостей (1- n - m) в кордиерите выражена уравнениями

$$RT \ln(1-n-m) = A + VT + CT^2 + (D + ET + FT^2)P \quad (4.3)$$

с эмпирическими коэффициентами A, B, C, \dots , рассчитанными для интервалов давления и разного состава водно-углекислотного флюида.

Эта модель кордиерита позволила объяснить и количественно оценить влияние парциального давления летучих компонентов на кордиеритсодержащие равновесия. Поскольку вхождение летучих компонентов в кордиерит понижает активность его компонента $Cor(\Pi)$, то следствием этого является изменение РТ-условий кордиеритсодержащих равновесий и изменение состава минералов, равновесных с кордиеритом при постоянных РТ-условиях.

Биотит. Сделан вывод, что из возможных схем изоморфного вхождения титана в высокотемпературном биотите реализуется схема $M^{2+}(OH)_2 = TiO_2$, поскольку 1) в биотите высокотемпературных пород (мантийные вкрапленники в базальтах, мигматиты и граниты гранулитовой фации) отношение $(Ti + M^{2+})/Si$ близко к 1, что характерно только для этой схемы, и 2) существует отрицательная корреляция между содержанием TiO_2 и H_2O в биотите (Ушакова, 1971). При такой схеме изоморфизма соотноше-

ние между суммой октаэдрических и тетраэдрических катионов Σ^* и числом атомов Ti^* при расчете формулы на заряд 22 должно быть близко к $\Sigma^* = 7 - 0,636Ti^*$, что обнаруживается в биотитах из бердичевских гранитов.

На допущение, что основными компонентами биотита являются флогопит, истонит, мусковит и безводный компонент $K(Mg_2Ti)(AlSi_3)O_{12}$, который можно назвать титаноксифлогопитом (Tiph1), и различия соотношений между атомами в этих миналах опирается предложенный метод расчета кристаллохимической формулы биотита и суммарной концентрации его однотипных компонентов. Формульные коэффициенты кристаллохимической формулы биотита, полученные любым методом 1, должны быть умножены на коэффициент

$$\alpha = 21 / ((Al_1 + 2(\Sigma_{y,1} + Si_1 + 4))) .$$

где $\Sigma_{y,1}$ - сумма октаэдрических катионов. Суммарная концентрация однотипных миналов определяется по числам атомов определенного сорта в кристаллохимической формуле и равна $(3 - Al - 2Ti)/2$, $3 - Si$, $Al + 2Si - 7$ и Ti соответственно для однотипных миналов на основе флогопита, истонита, мусковита и титаноксифлогопита. Этот метод не требует точного определения содержания H_2O , как кислородный, не занижает суммарный заряд катионов, как расчет на заряд +22, не игнорирует октаэдрических вакансий, как катионный метод.

Природные биотиты представляют взаимные твердые растворы, и поэтому концентрация каждого компонента не может быть определена однозначно.

На разные допущения о закономерностях внутрикристаллического размещения атомов опираются следующие рассмотренные модели биотитового твердого раствора:

A1. Многопозиционный регулярный твердый раствор, в котором атомы, занимающие эквивалентные позиции размещены беспорядочно. Вклад S_{conf} в активность компонентов определяется уравнением (3.8).

A2. Такой же твердый раствор, но без энергетически невыгодного соседства тетраэдрических катионов A1, что может быть реализовано при образовании доменов с подрешеткой $(A1, Si)_2(Si_2)$. Также используется уравнение (3.8).

A3. ЛЭН твердый раствор. Вклад S_{conf} в активность компонентов определяется уравнением (3.10).

Аналогичные модели B1, B2 и B3 учитывают распределение катионов между транс- и циспозициями, а аналогичные модели C1, C2 и C3 учитывают присутствие фтора в OH-позициях и особенности взаимного твердого раствора.

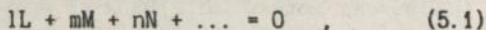
Оценка активности компонентов в биотитах бердичевских гранитов показала, что модели, предполагающие разные закономерности размещения атомов и значительно различающиеся оценки S_{conf} , могут давать близкие оценки активности компонентов, что связано с малыми различиями энтропии смешения ΔS^M . Примером может служить применение моделей A1, A2 и A3 для оценки активности аннитового и флогопитового компонентов. Примером другого рода, когда оценки активности компонентов сильно зависят от принятой модели, является оценка активности оксианнитового и титаноксианнитового компонентов с помощью моделей A1 и A3.

Применение различных моделей биотита для термодинамического анализа экспериментальных данных Уонса и Ойгстера (Wones and Eugster, 1965) по равновесию $Bi + San + Mt$ показало, что лишь модель A3 пригодна для выражения температурной

зависимости кажущейся константы равновесия реакции $Q_{ap} = S_{ap} + Mt$ по данным для разного давления и разных кислородных буферов. Прочие модели пригодны для выражения этой константы лишь при определенном давлении и кислородном буфере.

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ

Соотношение между химическими потенциалами и константа равновесия. При равновесии минералов, как и при всяком ином гетерогенном равновесии, компоненты равновесных фаз связаны соотношениями (реакциями) типа



и подобные соотношения существуют между химическими потенциалами этих компонентов

$$l\mu_L + m\mu_M + n\mu_N + \dots = 0 \quad (5.2)$$

Подстановка выражений химических потенциалов $\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i$ приводит к уравнению константы равновесия

$$K(P, T) = \exp(-\Delta G^0 / RT) = (a_L)^{-l} (a_M)^{-m} (a_N)^{-n} \dots \quad (5.3)$$

где ΔG^0 - энергия Гиббса реакции, а a_i - активность компонента i .

Если PT -зависимость констант равновесия известна, то, оценив их величину по составу сосуществующих минералов, можно определить термодинамические условия минерального равновесия. Вначале был применен анализ обменных реакций $AY + BX = AX + BY$ между минералами переменного состава $(A, B)X$ и $(A, B)Y$ для оценки температуры (Ramberg and De Vore, 1951; Kretz, 1961; Перчук, 1970 и др.), а затем была показана (Wood, 1975; Курепин, 1976) возможность оценки давлений на основе анализа реакций переноса, т.е. реакций между компонентами с изменением количественных соотношений между равно-

весными фазами. Реакции с участием летучих компонентов несут информацию о флюидном режиме.

Кажущаяся константа равновесия. Если из-за недостатка термодинамической информации вместо активности компонента используется приближенная модельная оценка активности или выбранный на каком-то основании определенный параметр химического состава минерала X_1 , то вместо константы равновесия получаем кажущуюся константу равновесия

$$K'(P, T, X) = (X_L)^{-1} (X_M)^{-m} (X_N)^{-n} \dots, \quad (5.4)$$

которая зависит не только от РТ-условий, но и от состава минералов.

Геотермометры и геобарометры и их чувствительность.

Из РТ-зависимости констант равновесия от температуры и давления $(d \ln K / dT)_P = \Delta H^0 / RT^2$ и $(d \ln K / dP)_T = -\Delta V^0 / RT$ следует, что реакции с большим энтальпийным эффектом ΔH^0 наиболее пригодны для определения температуры, а с большим объемным эффектом ΔV^0 для определения давления. В работе приведены термодинамические функции реакций между компонентами минералов металелитовой системы,

Чувствительность геотермометров и геобарометров можно определить как способность к изменению состава минералов парагенезиса при изменении температуры или давления. Анализ константы равновесия обменной реакции между минералами $(A_{1-x}B_x)X$ и $(A_{1-x} \cdot B_x)Y$ показал, что при $x = 1 - x'$ изменение состава при изменении температуры $\partial x / \partial T$ максимально при $(1-2x) [\ln x / (1-x) - \Delta S^0 / 2R] - x(1-x) (W_a + W_b) / RT + 1 = 0$, (5.5)

где W_a и W_b - параметры смещения твердых растворов. При близости твердых растворов к идеальности наиболее чувствительным является геотермометр с энтальпией обменной реакции ΔH^0

25 ± 5 кДж/моль (при $\Delta S^0/R \pm 1$). Чем больше неидеальность твердых растворов, тем меньшую энтальпию обменной реакции имеет наиболее чувствительный геотермометр вплоть до $\Delta H^0 \sim 0$ при $(W_a + W_b)/RT \sim 4$.

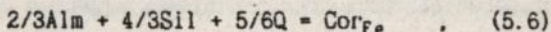
В метapelитовой системе наиболее чувствительными являются GrCoг геотермометр, у которого при близости смещения K идеальности $\Delta H^0 \sim 25$ кДж/моль), и геобарометр CoгGrSilQ, который отличается наибольшим объемным эффектом минальных реакций ($\Delta V^0 > 50$ см³/моль). Напротив, такой геотермометр как O1-Opx или такой геобарометр как O1OpxQ ($\Delta V^0 \sim 3$ см³/моль) являются малочувствительными и оттого ненадежными показателями термодинамических условий.

Можно отметить требования, выполнение которых повышает надежность оценок термодинамических условий по составу сосуществующих минералов. Это повышенная чувствительность парагенезисов минералов к изменению термодинамических условий, простота изоморфизма и близость твердых растворов к идеальности, малое число оценок активности компонентов при расчете констант равновесия, высокая концентрация в минералах компонентов, участвующих в рассматриваемых реакциях. Соблюдение последних условий уменьшает погрешности, связанные с оценкой активности компонентов в минералах.

Термодинамика Fe-кордиерита и геобарометр CoгGrSilQ.

Между применяемыми вариантами калибровки геобарометра CoгGrSilQ существует значительное противоречие, связанное с разной оценкой наклона dP/dT равновесия Coг+Alm+Sil+Q, что ведет к различной оценке PT-соотношений при петрогенезе. Проведен расчет термодинамических функций Fe-кордиерита по сведениям о термодинамике Mg-кордиерита, энтальпийном ΔH_{FeMg}

или энтропийном ΔS_{FeMg} эффекте FeMg-замещения и сведениям об условиях равновесия Cor+Alm+Sil+Q, общим для всех экспериментальных работ ($P_{H_2O} \sim 310$ МПа при $750^\circ C$). Последующий расчет термодинамики реакции



указал на положительный наклон dP/dT в согласии с экспериментальными данными Л. Я. Арановича и К. К. Подлесского (1982). Результаты расчета для реакции (5.6)

$$\Delta G^\circ, \text{ Дж/моль} = 14497 - 25.62T + 53.25(P-0.1) \quad (5.7)$$

близки к ее термодинамической характеристике

$$\Delta G^\circ, \text{ Дж/моль} = 16231 - 25.03T + 53.25(P-0.1) \quad , \quad (5.8)$$

полученной нами по последним экспериментальным данным для равновесия Cor+Alm+Sil+Q (Mukhopadhyay and Holdaway, 1994).

Полученное уравнение геобарометра

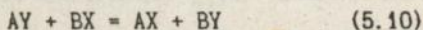
$$P, \text{ МПа} = (A - \Delta H^\circ + T(B + \Delta S^\circ) + 2R \ln(N_{Fe}^{Gr} / N_{Fe}^{Cor})) + \\ CT^2) / (\Delta V^\circ - D + ET + FT^2) \quad (5.9)$$

учитывает зависимость давления минерального равновесия от состава водно-углекислотного флюида, включает термодинамические функции ΔH° , ΔS° и ΔV° реакции (5.6) и коэффициенты A, B, C, ... уравнения (4.3), определяющего зависимость доли вакантных полостей i-n-ш в структуре кордиерита от PT-условий при заданном составе водно-углекислотного флюида. Для интервала 800-1100 К и 400-800 МПа при $a_{H_2O} = 0.2$ $A = -14237$, $B = 21.338$, $C = -9.67 \cdot 10^{-3}$, $D = 64.141$, $E = -7.885 \cdot 10^{-2}$, $F = 30.795 \cdot 10^{-6}$.

Закономерности распределения компонентов между минералами.

Закономерности распределения компонентов между минералами, которые рассматривались В. С. Соболевым (1948), Г. Рамбергом (Ramberg, 1952), Л. Л. Перчуком (1970), В. С. Урусовым

(1975) и другими исследователей, рассмотрены с новых позиций в учете связи между эффектами изоморфного замещения. Энергия Гиббса, энтальпия и объемный эффект обменной реакции



представляют собой разность соответствующих эффектов полного изоморфного ВА-замещения в минералах МХ и МУ (М = А, В), в частности

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{BA}(MY) - \Delta G_{BA}(MX). \quad (5.11)$$

Поскольку обменная реакция смещается в правую сторону ($\Delta G^{\circ} < 0$) при $\Delta G_{BA}(MY) < \Delta G_{BA}(MX)$, то для определения минералов-концентраторов элемента достаточно сравнить величины ΔG_{BA} минералов. Корреляция между энергетическими и объемными эффектами изоморфного замещения позволяет использовать для этой цели величины ΔV_{BA} . С учетом этого приходим к следующим правилам концентрации компонентов в минералах с одинаковой координацией изоморфных атомов.

Концентраторами ионов более электроположительных элементов В являются минералы с меньшим энергетическим эффектом ΔG_{BA} ВА-замещения. Это соединения с наибольшим объемным эффектом ВА-замещения ΔV_{BA} , если не участвующие в замещении элементы относятся к главным подгруппам Периодической системы, а изоморфные ионы А и В относятся или к главным, или к побочным подгруппам. Если соединения содержат элементы побочных подгрупп или один из изоморфных ионов относится к главной, а другой к побочной подгруппе Периодической системы, то концентраторы более электроположительных элементов имеют меньший объемный эффект ΔV_{BA} ВА-замещения.

Установленный Г. Рамбергом ряд распределения Fe и Mg между оксидами и силикатами, отражающий увеличение отношения

Mg/Fe у сосуществующих минералов в последовательности оксиды - ортосиликаты - пироксены - амфиболы - слоистые силикаты и увеличение ионности связи между изоморфными атомами и их окружением, является частью более широкого ряда (табл.1, рис.3), вдоль которого постепенно изменяют величину эффекты FeMg-замещения ΔH_{BA} , ΔG_{BA} и ΔV_{BA} и увеличивается способность концентрировать Mg. Более сильными концентраторами железа, чем оксиды и силикаты, являются соединения с меньшими эффектами ΔG_{FeMg} и ΔV_{FeMg} , такие как хлорид MCl_2 , бромид MBr_2 , иодид MI_2 , а наиболее сильным концентратором магния является фторид MF_2 с наибольшими эффектами ΔG_{FeMg} и ΔV_{FeMg} и наибольшей ионностью связи.

Расположение минералов в ряд в соответствии с направлением перераспределения изоморфных ионов А и В при понижении температуры дает ряд перераспределения (Перчук, 1970). Поскольку такое перераспределение определяется энтальпией обменных реакций, согласно соотношению $d \ln K / dT = -\Delta H^{\circ} / RT^2$, а $\Delta H^{\circ} = \Delta H_{BA}(MY) - \Delta H_{BA}(MX)$, то в ряду перераспределения компонентов минералы расположены в порядке увеличения энтальпийного эффекта ΔH_{BA} . Чем больше удалены друг от друга члены этого ряда, тем больше ΔH° и больше изменение константы равновесия при изменении температуры. Поскольку между ΔG_{BA} , ΔH_{BA} и ΔV_{BA} существует корреляция, то ряд перераспределения подобен ряду распределения, а объемный эффект ΔV_{BA} дает возможность определить положение минерала в этих рядах при условии одинаковой координации изоморфных атомов.

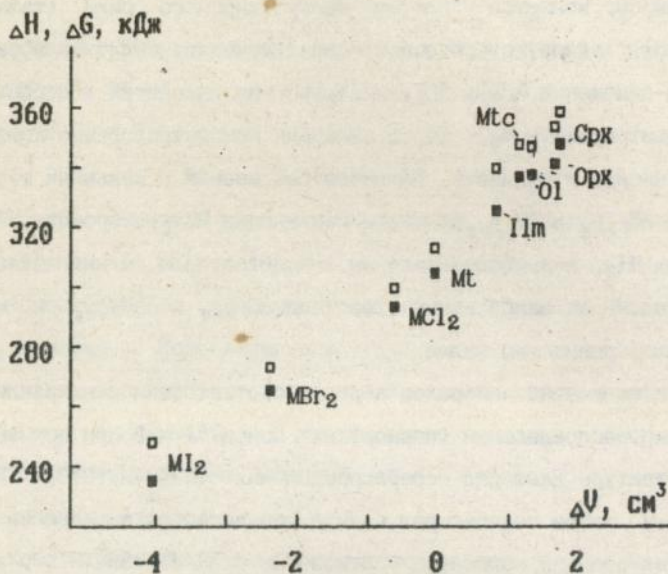


Рис. 3. Соотношение между объемным ΔV_{FeMg} и энергетическими эффектами FeMg-замещения в октаэдрических позициях минералов в стандартных условиях (ΔH_{FeMg} - оветлые и ΔG_{FeMg} - черные квадраты).

Глава 6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
В БЕРДИЧЕВСКИХ ГРАНИТАХ И ДРУГИХ КОРДИЕРИТСОДЕРЖАЩИХ
ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Исследование высокоглиноземистых нижнепротерозойских бердичевских гранитов, для которых характерна ассоциация $Grt + Cpg + Bt$, которые занимают значительные площади в западной части УЩ и образовались в интервале от низов амфиболитовой фации до верхов гранулитовой фаций, дает возможность установить термодинамические условия петрогенеза и использовать полученные данные для проверки пригодности термодинамических моделей минералов, а также сопоставления и согласования геотермометров и калибровки новых.

При переходе от низкотемпературных гранитов к высокотемпературным уменьшается железистость граната, кордиерита и биотита. Для определения содержания летучих компонентов в кордиерите использован оптический метод, метод ПМР и масс-спектрометрический анализ. Характерно более высокое содержание CO_2 и более низкое H_2O в кордиеритах бердичевских гранитов (H_2O 0.4–0.7 мас.%, CO_2 0.8–1.0 мас.%), чем в кордиеритах пегматитовых жил (H_2O 0.5–0.8 мас.%, CO_2 0.2–0.3 мас.%).

С увеличением магнезиальности биотита увеличивается суммарная концентрация титаноксифлогопита и однотипных минералов, уменьшается суммарная концентрация истонита и однотипных с ним минералов при довольно постоянной суммарной концентрации флогопита и аннита (~50%). По данным ЯГР, отношение $Fe^{3+}/(Fe)$ в биотите увеличивается от 3–4% в наиболее высокотемпературных гранитах до 12% в низкотемпературных.

Анализ распределения Fe и Mg между минералами.

Термодинамические условия минеральных равновесий.

Температура. Применение калибровки GrCor геотермометра И. В. Лаврентьевой и Л. Л. Перчука (1981) указывает на температурный интервал от 630 до 790°С минерального равновесия в бердичевских гранитах. Поскольку между калибровками GrBt геотермометра существуют значительные расхождения, проведена его калибровка по показаниям GrCor геотермометра:

$$\ln K'_D(\text{GrBt}) = 1784/T - 0,454 \quad (r = 0,916) \quad (6.1)$$

или с учетом присутствия Fe³⁺ в биотите

$$\ln K_0(\text{GrBt}) = 2177/T - 0,772 \quad (r = 0,965) \quad (6.2)$$

где $K' = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Gr}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Bt}}$ и $K = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Gr}} / (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})_{\text{Bt}}$.

Полученные результаты близки к калибровке (Ferry and Spear, 1978).

Обнаружена температурная зависимость железистости граната, кордиерита и биотита в бердичевских гранитах:

$$t, \text{ } ^\circ\text{C} = 1219 - 708 \text{ Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{Gr}}, \quad (6.3)$$

$$t, \text{ } ^\circ\text{C} = 1026 - 1092 \text{ Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{Cor}}, \quad (6.4)$$

$$t, \text{ } ^\circ\text{C} = 1028 - 768 \text{ Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{Bt}}. \quad (6.5)$$

Использование нескольких согласованных показателей температуры делает более надежными результаты термометрии.

Давление определено с помощью предложенной калибровка геобарометра Cor+Gr+Sill+Q, которая учитывает зависимость давления равновесия от состава водно-углекислотного флюида.

Образование бердичевских гранитов происходило в значительном интервале давлений от ~500 МПа при 630°С до 670 МПа при 790°С (рис.4). P-T-соотношение в интервале 630-790°С выражается уравнениями

$$P, \text{ МПа} = -367 + 1.31 t^\circ\text{C} \quad (6.6)$$

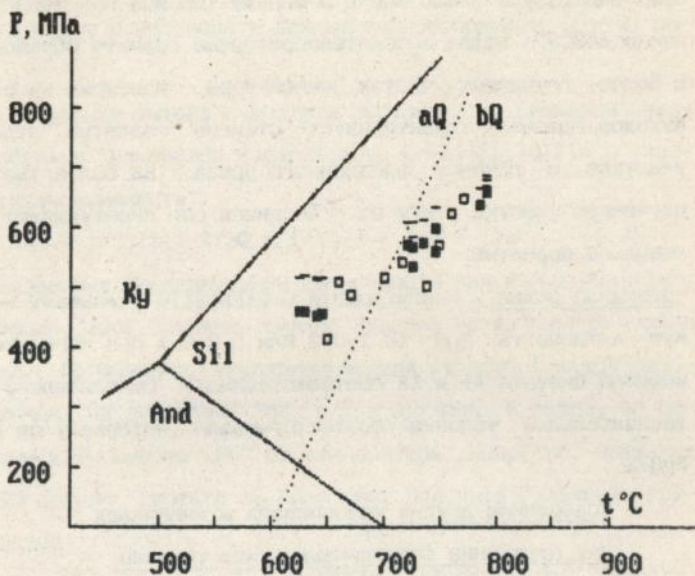


Рис.4. РТ-условия равновесия $Cor+Gr+Sill+Q$ в бердичевских гранитах (черные квадраты и горизонтальные черточки для a_{H_2O} 0.2 и 1.0 соответственно) и гнейсах УЩ (светлые квадраты для a_{H_2O} 0.2).

$$P, \text{ МПа} = -149 + 1.06 t^{\circ}\text{C} \quad (6.7)$$

при $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.2 и 1.0 соответственно, что указывает на температурный градиент около $30^{\circ}\text{C}/\text{км}$. Различия в оценках давления, связанные с неопределенностью состава флюида, незначительны при температуре около 800°C и меньше 100 МПа при температуре около 600°C . Более высокотемпературные граниты образовались в более глубоких частях Земной коры, изотермы на площади выходов гранитов характеризуют степень поднятия отдельных участков и глубину эрозионного среза. На более тщательно изученном участке к югу от г. Бердичев они оконтуривают куполовидное поднятие.

Флюидный режим. Геоигрометр GrBiFspSilQ указывают на низкую активность H_2O (0.1-0.3 или 0.2-0.5 при использовании моделей биотита А1 и А3 соответственно). Окислительно-восстановительные условия соответствовали интервалу от FMQ до FMQ+2.

Содержание других компонентов в минералах
как отражение термодинамических условий

Кордиерит. Кордиериты с таким содержанием летучих компонентов, которое установлено в кордиеритах бердичевских гранитов, устойчивы при значительно меньшем давлении, чем то, на которое указывает CorGrSilQ геобарометр. Это объясняется частичной потерей летучих компонентов кордиеритом на его пути к Земной поверхности. Вместе с тем состав летучих компонентов отражает меньшую долю CO_2 во флюиде при образовании пегматитов по сравнению с гранитами. PT-условия устойчивости кордиерита с установленным содержанием H_2O и CO_2 образуют границу, которую бердичевские граниты могли пересечь лишь при сравнительно низких температурах, предотвращающих даль-

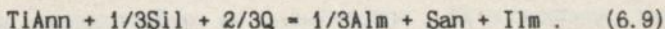
нейшую дегазацию кордиерита по кинетическим причинам.

Титан в биотите. Между числом атомов Ti в формульной единице биотита бердичевских гранитов и температурой GrCoг равновесия существует зависимость (n=41)

$$\ln[Ti] \pm 0.03 = 3.360 - 4635/T, \quad (6.8)$$

которую можно использовать для целей геотермометрии этих пород.

Содержание титана в биотите регулируется реакцией между компонентами минералов парагенезиса Gr+Bi+Fsp+Q+Ilm с участием титаноксианнита



Выражение температурной зависимости кажущейся константы равновесия этой реакции сильно зависит от выбранной модели биотита. Применение регулярной модели A1 дает большой разброс точек на диаграмме $\ln K' - 1/T$ и приводит к выводу об отсутствии зависимости $\ln K'$ от температуры. Напротив, применение ЛЭН модели биотита A3 позволяет получить уравнение геотермометра

$$\ln (a_{Alm}^{1/3} a_{San} / a_{TiAnn}) = -9379/T + 11.817 \pm 0.38. \quad (6.10)$$

Трехвалентное железо в биотите. В характерном для гранитов парагенезисе Bi+Fsp+Mt содержание трехвалентного железа в биотите регулируется реакцией



в которой участвует оксианнитовый компонент. Модель A3 ЛЭН твердого раствора биотита использована для расчета температурной зависимости кажущейся константы равновесия по сведениям о составе минералов и температурах GrCoг-равновесия (n=15)

$$\ln K' \pm 0.09 = -0.9223/T + 13.46. \quad (6.12)$$

Применение регулярной модели биотита А1 дает зависимость

$$\ln K' \pm 0.32 = -7018/T + 16.558, \quad (6.11)$$

с большим разбросом точек на диаграмме $\ln K' - 1/T$. Таким образом, предпочтительность применения модели А3 ЛЭН твердого раствора биотита подтверждается на природном материале.

Термометрия гранитоидов Украинского щита по составу биотита. Найденные соотношения между температурой и содержанием Fe^{3+} и Т1 в биотите бердичевских гранитов были применены для термометрии гранитоидов Украинского щита. Использовались усредненные химические характеристики биотита различных гранитоидных комплексов VIII, определенные по опубликованным данным. Несмотря на значительную неточность такого расчета его результаты указывают на более высокие температуры минерального равновесия ($>650^{\circ}C$) в гиперстенсодержащих гранитах гайворонского, токмакского, букинского и восточно-приазовского комплексов, а также в гранитах коростенского и синюхинского комплексов по сравнению с гранитоидами других комплексов, у которых особенности состава биотита указывают на меньшую температуру.

Титансодержащий кварц как геотермометр. Использование такого сквозного минерала как кварц в качестве геотермометра значительно увеличивает возможности геологической термометрии. Установлена зависимость мольной доли TiO_2 в кварце от температуры GrCoq равновесия в бердичевских гранитах

$$\ln N_{TiO_2} \pm 0.19 = -6846/T - 1.528 \quad (6.14)$$

Для реакции (6.15)

$FeTiO_3 + 1/3 Al_2SiO_5 + 2/3SiO_2 = 1/3 Fe_3Al_2Si_3O_{12} + (TiO_2)_Q$,
которая регулирует содержание титана в кварце в ассоциации Gr+Sil+Q+Ilm, определена температурная зависимость кажущейся

ся константы равновесия при PT-условиях образования бердичевских гранитов

$$\ln (N_{\text{TiO}_2}^{\text{Q}} N_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}) = - 5248/T - 3,484 , \quad (6.16)$$

а затем рассчитана PT-зависимость кажущихся констант равновесия реакций с участием кварца (табл. 2), которые можно ис-

Таблица 2

Кажущиеся константы равновесия

реакций с участием компонентов титаносодержащего кварца

$$\ln K' = a/T + b + c(P - 0,1)/T$$

Реакция	a	b	c
$\text{Ilm} + 1/3 \text{Sil} + 2/3 \text{Q} =$			
$1/3 \text{Alm} + (\text{TiO}_2)_\text{Q}$	-5456	-3,060	-0,34
$(\text{TiO}_2)_\text{Ru} = (\text{TiO}_2)_\text{Q}$	-6029,7	-2,119	-1,12
$\text{Ilm} + \text{Q} = \text{Fs} + (\text{TiO}_2)_\text{Q}$	-6022,1	-2,934	0,763

пользовать для термометрии ильменит- и рутилсодержащих пород, в частности, чарнокитов и эндербитов.

Сравнение условий минеральных равновесий в метапелитах и бердичевских гранитах.

Термобарометрия кордиеритсодержащих гнейсов Днестровско-Бугского, а также других районов УЩ (Ингуло-Ингулецкий, Приазовский) указывает на то же соотношение между температурой и давлением (рис.), какое характерно для минеральных равновесий в бердичевских гранитах и которое можно считать характеристикой древней геотермы. Поэтому все зависимости между составом минералов и температурой, установленные для бердичевских гранитов, пригодны для термометрии кордиеритсодержащих гнейсов отмеченных районов УЩ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обнаружены закономерности в отклонениях энергетических и пространственных параметров минералов от аддитивности. Существует линейная или нелинейная зависимость между параметрами членов изоструктурного ряда AX ($X=X_1, X_2, X_3, \dots$) с близким характером химической связи и аналогичных рядов BX. Существует корреляция между коэффициентами линейной зависимости, если у всех рассматриваемых соединений как катионы, так и анионы являются атомами элементов одной подгруппы или одного семейства. Эта связь между энергетическими и пространственными параметрами минералов позволяет с довольно высокой точностью определять их неизвестные значения, ликвидировать многие пробелы, провести ревизию имеющихся термодинамических констант.

2. Обнаружена закономерная связь между изменением энергетических и пространственных параметров минералов определенного элемента при замещении его атомов атомами другого элемента. Эта связь также дает возможность определять неизвестные значения термодинамических констант с довольно высокой точностью и расширить банк термодинамических данных.

3. Проведено теоретическое исследование термодинамики твердых растворов с гетеровалентным изоморфизмом и разработаны термодинамические модели этих растворов. Установлено, что термодинамические следствия ближнего порядка, обусловленного стремлением к локальной электронной нейтральности, более существенны для минералов с малым числом вариантов размещения ионов компенсаторов вокруг компенсируемых ионов, что характерно для низкосимметричных минералов.

4. Опираясь на связь между закономерностями размещения

атомов (или молекул) в кристаллической структуре и термодинамическими свойствами, проведен анализ термодинамики ряда минералов (простые шпинели, геленит, кордиерит, биотит) и предложены их термодинамические модели. Оценка конфигурационной энтропии и ее вклада в активность компонентов является основой термодинамических моделей минералов, которая может быть уточнена при учете неидеальности изоморфизма, нелинейной зависимости энтальпии минерала от его состава или катионного распределения.

5. Сформулированы правила распределения компонентов между минералами, отражающие зависимость их способности концентрировать определенный элемент от энергетических эффектов замены его атомов другими. Для выявления минералов - концентраторов определенных элементов могут быть использованы сведения об объемных эффектах вхождения их атомов в минералы.

6. Определены термодинамические условия образования бердичевских гранитов, выбранных в качестве полигона для испытаний термодинамических моделей минералов и калибровки геотермометров. Интервал температур и давлений ($630-790^{\circ}\text{C}$ и $\sim 500-670$ МПа) соответствует андалузит-силлиманитовому типу метаморфизма с температурным градиентом около $30^{\circ}/\text{км}$, обусловившим вертикальную зональность. Такие же РТ-соотношения и, следовательно, вертикальная зональность установлены для метаморфических толщ, содержащих гранат-кордиеритовые гнейсы, в разных районах Украинского щита.

7. Проверена применимость термодинамических моделей биотита и установлена пригодность модели, учитывающий ближний порядок при гетеровалентном изоморфизме, обусловленный локальной компенсацией зарядов ионов. Проведена калибровка но-

вых показателей температуры, в частности, на основе растворимости Ti в кварце и биотите, Fe³⁺ в биотите.

ОСНОВНЫЕ ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монография

1. Курепин В. А. Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия. Киев: Наук. думка, 1981, 160 с.

Статьи:

2. Курепин В. А. Распределение Fe и Mg между сосуществующими силикатами в горных породах Украинского щита. Геохимия и рудообразование, 1973, N2, 48-57.
3. Курепин В. А. Свободные энергии реакций в системах M¹O - M²O - SiO₂ и связь между ними. Геохимия, 1973, N 1, 125-130.
4. Курепин В. А. Термодинамическая модель неупорядоченного твердого раствора. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, N 2, с. 462-464.
5. Курепин В. А. Мольные объемы соединений Mn, Fe, Co, Ni и Ca и связь между ними. Конституция и свойства минералов. 1975, N 9, с. 130-133.
6. Курепин В. А. Термодинамический анализ внутрикристаллического распределения катионов в простых шпинелях. Геохимия, 1975, N 6, 844 с.
7. Курепин В. А. Активность компонентов, термодинамические характеристики реакций и фазовые равновесия в системе Fe-O при высоких температурах и давлениях. Геохимия, 1975, N 10, 1475-1483.
8. Курепин В. А. К методике термодинамического анализа мине-

ральных равновесий с участием фаз переменного состава. Геохимия, 1976, N 2, 289-298.

9. Курепин В. А. Термодинамическая модель гетеровалентного твердого раствора при условии локальной электронейтральности. Геохимия, 1978, N 1, 16-33.
10. Курепин В. А. Гранат-кордиеритовый парагенезис в горных породах Украинского щита как показатель термодинамического режима метаморфизма. В сб.: *Метаморфизм Украинского щита и его обрамления*. Киев: Наук. думка, 1978, 44-45.
11. Курепин В. А. Термодинамический анализ минеральных равновесий в пироксенсодержащих горных породах. В кн.: *Породообразующие пироксены Украинского щита*. Киев, Наук. думка, 1979, 115-127.
12. Курепин В. А. Термодинамика водосодержащего кордиерита и минеральных равновесий с его участием. Геохимия, 1979, N 1, 49-60.
13. Курепин В. А. К термодинамике окислов и силикатов железа при высоких температурах и давлениях. Геохимия, 1980, N3, 381-387.
14. Курепин В. А. Ортопироксен в железистых породах как геобарометр. Минерал. журн., 1980, N 3, 63-69.
15. Курепин В. А., Польшин Э. В., Алибеков Г. И. Внутрикристаллическое распределение катионов Fe^{3+} и Al в клинопироксене $CaFe^{3+}AlSiO_6$. Минерал. журнал, 1981, N 1, 83-88.
16. Курепин В. А. Термодинамика распределения компонентов между породообразующими силикатами. Геохимия, 1982, N 1, 71-98

17. Курепин В. А. Термодинамическая модель гетеровалентного твердого раствора с равновесным нарушением локальной электронейтральности. Геохимия, 1983, N 12, 1688-1698.
18. Курепин В. А. Содержание H_2O и CO_2 в кордиерите как показатель термодинамических условий минералообразования. Геохимия, 1984, N 8, 1125-1134.
19. Курепин В. А., Польшин Э. В. Трехвалентное железо в биотите и термодинамика гранат - биотитового равновесия. В сб.: "Термодинамика в геологии. I Всесоюзный симпозиум. Суздаль 1985". Черногловка, 1985, т. 2, 51
20. Курепин В. А., Малюк Г. А., Калиниченко А. М., Уточкин Д. В. Летучие компоненты в кордиерите из бердичевских гранитов (Украинский щит). Минерал. журн., 1986, т. 8, N 2, 70-82.
21. Курепин В. А. Термодинамические модели гетеровалентных твердых растворов. Геохимия, 1986, N 10, 1402-1411.
22. Курепин В. А. К термодинамике гетеровалентных твердых растворов в системе $MgSiO_3 - Al_2O_3$. Геохимия, 1986, N 11, 1606-1613
23. Курепин В. А. Термодинамика твердых растворов и устойчивость биотита в системе $Fe-Mg-KAlSi_3O_8-O-H$. Геохимия, 1987, N 9, 1337-1346.
24. Курепин В. А. Термодинамика внутрикристаллического распределения катионов в простых шпинелях. Геохимия, 1988, N 5, 688-697.
25. Курепин В. А. Термодинамика распределения катионов и термодинамические функции бинарных шпинелей. Геохимия, 1988, N 9, 1302-1312.

26. Курепин В. А. Термодинамика минералов и реакций между их компонентами в системе $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. Геохимия, 1990, N 7, 988-999.
27. Курепин В. А. О кристаллохимической формуле биотита и концентрации его компонентов. Минерал. журн., 1991, т. 13, N 2, с. 3-10.
28. Курепин В. А. Калибровка геобарометра кордиерит + гранат + силлиманит + кварц с учетом вхождения H_2O и CO_2 в кордиерит. Геохимия, 1991, N 2, 250-257.
29. Курепин В. А. Термодинамические условия образования гранат - кордиерит - биотитовой ассоциации в бердичевских гранитах (Украинский щит). Минер. журн., 1991, т. 13, N 1, 76-87.
30. Курепин В. А. Титансодержащий кварц как высокотемпературный геотермометр. Минер. журн., 1992, N 3, 31-39.
31. Курепин В. А. Связь между энергетическими и пространственными эффектами полного изоморфного замещения. Геохимия, 1992, N 6, 787-799.
32. Kurepin V. A. Correlation between energy and space parameters of minerals. II Internat. Symp. "Thermodynamics of Nat. Processes". Novosibirsk, 1992, 33
33. Kurepin V. A. A correlation between energy and spatial parameters of minerals as a means for enlargement of thermodynamic database. IMA 16th General Meeting. Abstracts. Pisa, 1994, 47 .

КУРЕПИН В. А. Термодинамика минералов и геологическая термобарометрия.

Диссертация на соискание ученой степени доктора геологических наук по специальности 04.00.02 - геохимия. Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины. Киев, 1995.

Защищается 65 печатных работ по исследованию связи между термодинамическими и кристаллохимическими характеристиками минералов и оценке их термодинамических констант, термодинамике твердых растворов, термодинамике распределения компонентов между минералами и ее использованию для определения термодинамических условий минеральных равновесий.

Установлены новые соотношения между энергетическими и пространственными параметрами минералов изоструктурных рядов, между энергетическими и пространственными эффектами замещения атомов в минералах. Разработаны термодинамические модели минералов, включая модели гетеровалентных твердых растворов, которые применены для целей геологической термобарометрии.

KUREPIN V. A. Thermodynamics of minerals and geological thermobarometry.

Doctoral dissertation (Geology) on speciality 04.00.02 - Geochemistry. Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, 1995.

65 scientific works on investigations concerning relationships between thermodynamic and crystal-chemical characteristics of minerals and evaluation of their thermodynamic constants, thermodynamics of mineral solid solutions, thermodynamics of distribution of components

between minerals and its application for determination of thermodynamic condition of natural mineral equilibria are defended. New relationships between energetic and spatial parameters of minerals of different isostructural series, between energetic and spatial effects of atomic substitutions in minerals have been revealed. Thermodynamic models of minerals including models of heterovalent solid solutions have been developed and applied for aims of geological thermobarometry.

Ключові слова: термодинаміка мінералів, геологічна термобарометрія, термодинамічні константи, тверді розчини, мінеральні рівноваги

Keywords: mineral thermodynamics, geothermobarometry, thermodynamic constants, solid solutions, mineral equilibria

447056

AB 33.459
AB 33.459

Післ. до друку *10.07.95* Формат *60x84/16* Папір Друк. офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. *1, 7* Обл.-вид. арк. *2* Тир. *100*
Зам. *5-1665*

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.