

国家自然科学基金资助项目(49070178<sup>#</sup>)  
国家自然科学基金研究成果专著出版基金  
项目(40024024<sup>#</sup>)资助出版

# 多体系相图

殷辉安 胡家文 著  
唐明林 韩文喜

北京大学出版社  
北京

图书在版编目(CIP)数据

多体系相图/殷辉安等著. - 北京: 北京大学出版社, 2002. 5  
ISBN 7-301-05582-X

. 多... . 殷... . 相图 . TG113. 14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 022923 号

书 名: 多体系相图

著作责任者: 殷辉安 胡家文 唐明林 韩文喜 著

责任编辑: 段晓青

标准书号: ISBN 7-301-05582-X/O · 0543

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 发行部 62754140 邮购部 62752019 编辑部 62752021

电子信箱: [zpup@pup.pku.edu.cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

排 版 者: 高新特激光照排中心 62637627

印 刷 者:

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850× 1168 32 开本 7 印张 185 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

定 价: 16.00 元

## 内 容 简 介

本书系国家自然科学基金资助项目研究成果之总结,重点介绍本项目研究在多体系稳定平衡相图计算机成图理论与方法,以及与之密切相关的具体的相图热力学计算模型、多体系封闭网的推导等方面的最新进展。

全书共七章,主要包括:相图热力学计算模型;符号函数矩阵判别(SFM法)——多体系相图计算机成图的理论基础;多体系封闭网图的推导及封闭网间的相互关系;SFM法在水盐多体系相图的计算机成图、已有多体系相图中无变度点稳定性正误的甄别等方面的应用;多体系相图SFM法成图过程与成图软件。

本书可供地质、地球化学、冶金、无机材料、化学化工、硅酸盐等学科领域的科技人员、教师、大学高年级学生、研究生学习与参考。

# 序

多元多相体系稳定平衡相图既是化学、材料学、冶金学、地质学等学科的重要理论工具,也是化工、陶瓷、硅酸盐、材料等工业部门制定生产工艺的重要理论依据之一。显然,稳定平衡相图在科学研究和工业生产领域中的重要意义是不言而喻的。传统上,相图的制作系通过实验研究来实现。鉴于多元多相体系相平衡实验研究要受到技术、设备、资金和时间等因素的限制,人们很早就将其注意力由实验制作转向理论计算及计算机成图。第二次世界大战后,计算机的出现和火箭及现代化工等技术飞速发展的需求,使复杂化学反应平衡的理论计算成为可能,并得以实现;高温高压下矿物及相关物质热力学性质研究的巨大进步,相应热力学数据的迅速积累及其准确性、一致性的改善,更为相平衡和相图计算奠定了坚实基础。于是,文献中便有了关于相图计算及相图的计算机成图研究成果的大量报导。然而,可以注意到,自苏联学者

(1957)将涉及多个无变度组合的体系定义为“多体系(a multisystem)”以来,虽然关于多体系相图拓扑结构与性质的研究已取得了长足的进步,但是关于多体系的完整的、量化的稳定平衡相图的计算机成图理论和方法却少见报导。Perkins 等人(1986)曾写道:我们还不知道有什么软件程序可以实现完整的(已消去所有介稳平衡关系的) $p$ - $T$ ,  $T$ - $X$  或  $p$ - $X$  相图的计算机成图任务。这里,最大的难点在于无变度点两侧单变度曲线的相对稳定性和无变度点稳定性的自动判别问题一直未能得到妥善解决。

最近十多年来,我们高兴地看到,“坚冰已经打破”。关于量化的、多体系稳定平衡相图计算机成图的研究已取得突破性进展。在这方面,最出色工作系由 T. H. Brown 及其合作者、T. J. B.

Holland 和 R. Powell、殷辉安及其合作者完成。这三个科学研究群体在前人工作的基础上,在不同的国度里,为完成同一任务,从不同的角度先后推出了自成体系的三套不同的成图理论和方法,并完成了相应的成图任务。

作为第一部专门论述多体系相图计算机成图理论和方法的专著——《多体系相图》,是作者在我国国家自然科学基金资助下、积十年之功所做的卓有成效的研究工作所取得成果的高度概括和总结,并简要地与 Brown 及其合作者及 Holland 等的研究成果做了较全面的对比。同时,作者还浓缩报道了他们在定性的多体系相图封闭网研究方面的最新研究成果。本书作者在上述研究中的贡献主要体现在:依据新的热力学公式,以符号函数矩阵(SFM)为数学手段,创立了一套具有普适性的、关于多体系稳定平衡相图的计算机成图新方法。这套方法,理论上简单易懂,模型上简洁完整、易于实现。

可以相信,本书的问世将会有力地推动多体系相图的研究工作继续向前发展。衷心祝愿本书作者在这一领域的研究中取得更大成绩。同时,我十分高兴地向读者推荐此书,期望它能引起更多学者对这一重要研究领域的进一步关注。

欧阳自远

1999. 11

# 前 言

众所周知,多元多相体系稳定平衡相图是岩石学、矿床学、地球化学、化学、化工、材料和冶金等学科领域的一种重要理论研究手段。自 (1957)对涉及多个无变度组合的多元多相体系冠以“多体系”之名以来,关于多体系相图拓扑结构与性质的研究可谓日臻完善。但是,关于其定量化的、完整的稳定平衡相图的计算机成图研究却少见报道。

T. H. Brown 及其合作者基于化学位平面法(CPP 法)于 1986—1989 年间成功地推出了关于矿物岩石多体系稳定平衡相图计算机成图的一套完整而又具一般性的成图理论和方法。在这一领域,他们的研究工作在当时可谓处于世界领先地位,影响颇大。这套方法待改进之处主要在于其成图理论难懂、成图过程不易被掌握。

同在 1988 年,程伟基等在 Vielzeuf 和 Boivin(1984)工作的基础上,借助于符号函数矩阵这一手段,提出了确定某一无变度点周围稳定单变度曲线及相应相区分布的一种新算法。这套被本书作者称之为符号函数矩阵判别法(SFM 法)的新算法具有简单、可靠、易于掌握的突出优点。其待改进之处是:还只适用于定性的  $n$  元  $n+2$  相体系  $p$ - $T$  相图的成图工作,而且未见有关其计算机化的报道。

以上两套方法的发表令本书第一作者殷辉安顿时产生了一个新的想法:用 SFM 法去完成 CPP 法已漂亮地完成了的同样任务。相应的预研究工作也随即由殷辉安着手进行。半年多后,时至 1989 年底,关于多体系稳定平衡相图计算机成图的一套新的理论框架已基本形成。进而在 1990 年据此申请了国家自然科学基金并获批准(49070178<sup>#</sup>)。1994 年底,49070178<sup>#</sup>项目结题。至此,一套基于 SFM 法的、关于多体系稳定平衡  $p$ - $T$ - $X$  相图计算机成图的

理论和方法已经确立。

但是,这套方法仍有不足:只适用于含  $p, T$  变量的相图, 因而其适用范围仍然有限, 其成图理论也有待于继续优化。有鉴于此, 1997 年后, 借助于国家自然科学基金项目 49773200<sup>#</sup> 的进一步资助, 本项目研究继续进行。这一阶段的研究不仅使新的 SFM 法得以优化、完善和一般化, 将其适用范围由矿物岩石多体系推广到水盐多体系, 而且, 在多体系封闭网的推导及封闭网间相互关系的研究方面, 也在前人工作基础上取得了进展。

本书重点反映了本课题组近 10 年研究中的后期研究成果。全书共分 7 章。第 1 章, 关于相图热力学基础, 介绍了若干基本概念, 尤其是关于多体系的命名, 首次提出了“ $m$  级多体系”的概念; 对 Gibbs 自由能曲面与无度变点、单变度曲线间关系及其特性作了较深入的分析。第 2 章, 从定性和定量研究两个角度对文献中关于多体系相图的研究现状和进展作了概括和评价。要实现相图的计算机成图, 必须全面掌握单变度化学反应体系的化学平衡和相平衡的具体计算原理和方法。这些计算的复杂性和困难在于, 它们可能涉及对纯固相、流体相、固溶体相、电解质水溶液相等多种相态以及一级相变、高级相变等多种过程的相应热力学处理。系统、集中地介绍这些计算所涉及的热力学公式和求解方法, 就成了本书第 3 章的任务。类似的集中进行这种介绍的情况在文献中还不多见。第 4 章介绍了作者在前人工作基础上发展起来的关于多体系平衡相图计算机成图的新方法——SFM 法的整套理论。这套成图理论的最大特点是: 简单、普适、易于实现。这里所谓的普适, 是指它原则上适用于任意多体系任意类别相图的成图, 且不受相图“空间”维数的限制。第 5 章所涉及的是多体系相图发展的另一个方向, 即多体系相图的定性研究(拓扑构型和拓扑性质)。在过去的二三十年中, 对这种定性研究所投入的人力、物力似多于对上述定量研究的投入。在这些定性研究中, 一个核心的内容就是多体系封闭网图的推导。本章介绍了本书作者在前人工作基础上概括出的“轮流缺相法”。此法使推导多体系封闭网的工作得到简化。在这

一章中,作者还对文献中关于多体系封闭网间关系的拼合原理(或拼合运算)做了扩展。第6章以两类实例对SFM法的应用范围做了扩展。一是将其应用于水盐体系相图的成图工作;二是将此法应用于已有的矿物岩石多体系相图中无变度点稳定性之正误的甄别。本书最后一章,即第7章,重点就SFM法成图过程做了较详细的介绍,并将本课题组研制的成图软件PTA-Diag和PHD与T. H. Brown及其合作者的软件Ge0-Calc,做了对比。

本项目前期(1991—1994年)研究工作主要由殷辉安和韩文喜完成。何蜀同志在出国留学前曾短期参加过部分研究工作。后期(1997年后),主要研究人员为殷辉安、胡家文和唐明林。整个研究工作在本书第一作者的安排和指导下进行。

1994年,当49070178<sup>#</sup>课题结题时,殷辉安就已初拟了本书的编写提纲。随后(1995年和1997年),此提纲又由他两易其稿。但是,由于种种原因,本书的撰写至今才得以兑现。本书由殷辉安和胡家文执笔撰写。殷辉安还承担如下工作:全书撰写过程的策划和指导;全书通读、修改、定稿;前言、目录、符号说明等。

本课题受助于国家自然科学基金(49070178<sup>#</sup>)。本书由国家自然科学基金研究成果专著出版基金资助出版(40024024<sup>#</sup>)。成都理工大学应用化学系、科技处、研究生处、核材料工程系的领导和老师们曾对本课题研究给予支持或提供方便。对于上述资助与支持,作者在此一并致以最诚挚的谢意!

本书作者深感荣幸的是,中国科学院院士、中国科学院地球化学研究所欧阳自远研究员能在百忙之中为本书写序。对于欧阳先生的支持与鼓励,作者在此深表谢意!

限于作者的学识和水平,书中错漏之处在所难免,敬请同行专家和读者不吝赐教。

作者

1999.11 于成都理工大学

# Foreword

It is well-known that the stable equilibrium phase diagrams of a multicomponent heterogeneous systems are important tools in many fields such as petrology, mineral deposit, geochemistry, chemistry, chemical engineering, material sciences, and metallurgy. Since the multicomponent heterogeneous system involving more than two invariant assemblages is named as "a multisystem " by (1957), a great number of achievements in the qualitative study on topological configuration and properties of a multisystem phase diagram have been made and have successfully gone day by day. Few reports about the study, however, on the computer-plotting of a complete, quantitative, and stable equilibrium phase diagram of a multisystem has been made in the literature.

In 1986 and 1989, T. H. Brown and co-workers systematically presented a set of general theory and procedures for computer-plotting of complete stable equilibrium phase diagrams of mineral-rock multisystems which are based on Chemical Potential Plane Principle (CPP, from Brown and Skinner, 1974). In this research area, their work lay in the top position in the world at that time and has produced a great impact. Nevertheless, it is not so easy to understand and follow the theoretical model.

Also in 1988, based on the work of Vielzeuf and Boivin (1984), Cheng et al. reported their new algorithm with sign function matrix approach to determine the stability of a univariant curve about an invariant point and to determine the

displacement of the corresponding phase regions. This algorithm, called Sign Function Matrix Method (SFM) by the senior author of this book, is simple, reliable, and easy to follow. It was designed, however, for the plotting of a qualitative phase diagram of an  $n$ -component system composed of  $n+2$  phase and there was no report in their paper on whether it had been performed with a computer.

The presentations of the two methods mentioned above made the senior author of this book exciting and creating a new idea: "with SFM method to perform the same work as the one was perfectly done by using CPP method". The pre-research work was immediately launched. In about half a year, by the end of 1989, the framework of a set of new algorithm and procedures had basically been developed for the computer-plotting of the stable equilibrium  $p$ - $T$ - $X$  phase diagram of a multisystem. The project was approved and supported in 1990 by the National Natural Science Foundation of China (NSFC, No. 49070178). By the end of 1994, the project 49070178# was finished and a new theoretical model for the computer-plotting of the stable equilibrium  $p$ - $T$ - $X$  phase diagram of a multisystem had been established.

Our new model mentioned above, however, was not perfect for that it was only suitable for the plotting of a phase diagram involving variables of pressure and temperature, and it was necessary for it to be optimized. In view of the above-mentioned facts and with the financial aid from the project 49773200# supported by NSFC, the study on the new model went on. By taking great efforts, not only the theoretical model of SFM method had been optimized, improved and generalized, and

extended its application area from mineral-rock multisystems to water-salt ones, but also studies on the derivation of the multisystem closed-nets and the relationship among the nets——The Combination Principle——had made some progress.

This book actually is the crystallization of the results of the project mentioned above with great efforts offered by our group. The book contains 7 chapters, which mainly reflect the results made by the group during the late half period of our study. In Chapter 1, “Thermodynamic basis for phase diagrams”, we introduce a few concepts, in particular, about the nomenclature for multisystems. The authors proposed the concept “m-grade multisystems” for the first time in the literature. Besides this, it is made a thorough analysis of the relationships among Gibbs free energy surfaces, the invariant points, and the univariant curves as well as their characteristics. In Chapter 2, we qualitatively and quantitatively make a summary and reviews of the status quo and advances in the literature about multisystem phase diagrams. In order to perform computer-plotting of the phase diagram, it is necessary to completely understand the specific-thermodynamic equations and algorithms about chemical and phase equilibria for the univariant assemblage system. The complexity and difficulty of such a calculation lies in dealing with equilibrium problems involving phases of fluid, solid solution, melt, and aqueous electrolyte solution. So, systematically and concentratedly introducing these calculation equations and related algorithms is the task of Chapter 3, which is not easy to find in the literature. In Chapter 4, we introduce the complete and new theoretical model of SFM method based on the previous works in the literature and developed by the authors of this book

for the computer-plotting of the stable equilibrium phase diagram of a multisystem. The most outstanding characteristics of the new method are simple, universal, and easy to perform. The new method can be in principle served in the plotting of any kind of multisystem phase diagram in any " space " without any dimension limitation. It is well known that another developed direction of the multisystem phase diagram study is qualitative discussion on its topological configuration and properties. And also it seems that in the past 2 or 3 decades, more manpower and material resources have been put into the discussion than that into the quantitative studies. For the former study, a key but annoying work is the derivation of the multisystem closed-nets. In the Fifth Chapter we present a new approach called " Being Absence of the Phase in turn "( BAP) to perform the derivation. Doing so with this approach is not a very heavy and complicated work any more. Also in this chapter, an effective extension has been made for the Combination Principle, or say the Combination Algorithm, on the relationships among multisystem closed-nets in the literature. Two worked examples showing applications of SFM approach have been contained in Chapter 6. One of them shows an application of SFM to water-salt multisystem. The other does the same to checking whether all the invariant points in an existed stable equilibrium phase diagram of a multisystem are really stable ones. In the final chapter, Chapter 7, we introduce detailed computer-plotting procedures with SFM and made compete comparison of our software PHD and PTA-Diag with Brown et al. 's Ge0-Calc. With regard to the comparing items, the comparison shows that PTA-Diag is better than Ge0-Calc except that Ge0-Calc has

better computer surfaces than PTA-Diag.

The earlier stage study (by the end of 1994) of this project was finished by Hui-An Yin and Wen-Xi Han. Miss Shu He participated in the earlier work for a short time before she went abroad for her advanced study. The later period study (1997 and later) of the project was performed by Hui-Ai Yin, Jia-Wen Hu, and Ming-Lin Tang. The whole project work had been undergoing under the direction of the senior author of this book.

When the project was essentially finished in 1994, the senior author of this book had drawn up the outlines of the book. Then it had been revised twice in 1995 and 1997, respectively. For some reasons, however, the book had not come out until now. The actual writing for the main content of the text of the book was done by Hui-An Yin and Jia-Wen Hu. The senior author also undertook the following work: planning and guiding the whole work of the writing; reading over, revising and finalizing the text of the whole book; and English translation of related contents.

This project was done with the No. 49070178 grant of National Natural Science Foundation of China. This book is published under the support (No. 40024024) from Publishing Foundation of Research Achievements, National Natural Science Foundation of China. Leaders and Staffs from The Department of Applied Chemistry, The Section of Science and Technology Administration, The Graduate School, and The Department of Nuclear Material Engineering, Chengdu University of Technology, offered a lot of help and made things convenient for the authors during the project being gone. The authors would sincerely show their appreciation for all the generous supports

and helps.

The authors feel greatly honored by that Dr. Ziyuan Ouyang, an academician of the Academy of Sciences of China, wrote the preface for this book during his very-busy days. We greatly appreciate for the support and encouragement from him.

Since with the authors' limited knowledge it is so difficult to avoid any mistakes in the book that the authors would sincerely be grateful to all those who may care to send their precious criticism and suggestions for the further improvement of the book.

### The Authors

Chengdu University of Technology,

Chengdu, Sichuan, P. R. China

November 1999

# 本书所用的部分热力学量的符号说明

$p^\ominus$	标准态的压力, 等于 0.1 MPa;
$T_r$	标准态的温度, 等于 298.15 K;
$p$	体系的压力, 单位为 0.1 MPa;
$T$	热力学温度, 单位为 K;
$p^{\text{Eq}}$	体系处于平衡状态时的压力, 单位为 0.1 MPa;
$T^{\text{Eq}}$	体系处于平衡状态时的温度, 单位为 K;
$X$	固溶体、溶液或混合流体相的组成;
$T_p$	压力等于 $p$ 时 相变的温度;
$L_1, L_2$	相变热容表达式中的常数;
$T_{\text{ref}}$	相变的参考温度;
$(i, j)$	相(或物种) $P_j$ 在反应( $P_i$ )中的化学计量数;
$B(i)$	相(或物种) $B$ 在反应( $P_i$ )中的化学计量数;
$C_{p,m}(P_j, p, T)$	单个相态或物种 $P_j$ 在温度为 $T$ 、压力为 $p$ 时的摩尔热容;
$V_m(P_j, p, T)$	单个相态或物种 $P_j$ 在温度为 $T$ 、压力为 $p$ 时的摩尔体积;
$C_{p,m}(A, p, T)$	相态 $A$ 在温度为 $T$ 、压力为 $p$ 时的摩尔热容变化;
${}_r C_{p,m}(B, p, T)$	$B$ 相(或物种)对反应摩尔热容变化 ${}_r C_{p,m}$ 的贡献;
${}_r V_m(A/B, p, T)$	过程 $A$ (或 $B$ 相, 或 $B$ 物种)对反应摩尔体积变化 ${}_r V_m$ 的贡献;
$k_0, k_1, k_2, k_3$	单个相态或物种的热容系数;
$k_4, k_5$	
$k_0, k_1, k_2$	反应的热容系数差;
$k_3, k_4, k_5$	

- 1, 2, 3, 4: 单一相态或物种的摩尔体积与压力和温度间函数关系中的维里系数;
- 1, 2, 3, 4: 反应的摩尔体积与压力和温度间函数关系中的维里系数差;
- $d_0, d_1, d_2, d_3,$  无序过程中热容变化的温度系数;
- $d_4:$
- $d_5:$  用来计算无序过程中摩尔体积变化的一个系数;
- (Fluid- j, p, T, X): 温度为 T、压力为 p、组成为 X 的混合流体相中的组分 j 之逸度系数;
- (Fluid- j, p, T, X): 温度为 T、压力为 p、组成为 X 的混合流体相中的组分 j 之活度系数。

# 目 录

第 1 章 相图热力学基础 .....	( 1 )
1. 1 相图热力学基本概念.....	( 2 )
1. 1. 1 体系、环境和相 .....	( 2 )
1. 1. 2 多相体系的热力学平衡 .....	( 2 )
1. 1. 3 Gibbs 相律 .....	( 3 )
1. 1. 4 多体系和多体系相图 .....	( 4 )
1. 1. 5 岩石成因网 .....	( 6 )
1. 2 Gibbs 自由能曲面 .....	( 6 )
1. 2. 1 Gibbs 自由能曲面的形状与基本性质 .....	( 6 )
1. 2. 2 Gibbs 自由能曲面与单变度曲线 .....	( 8 )
1. 2. 3 Gibbs 自由能曲面与无变度点 .....	( 11 )
1. 2. 4 Gibbs 自由能曲面与 Schreinemakers 线锥 .....	( 12 )
1. 3 单变度曲线与无变度点的稳定性.....	( 12 )
1. 3. 1 单变度曲线在无变度点两侧的相对稳定性.....	( 12 )
1. 3. 2 无变度点的稳定性 .....	( 14 )
1. 4 Schreinemakers 线锥的基本性质.....	( 15 )
1. 5 多体系网络图的基本性质.....	( 18 )
第 2 章 多体系相图研究的现状及进展 .....	( 21 )
2. 1 多体系相图的定性研究.....	( 21 )
2. 1. 1 多体系相图图示理论研究进展 .....	( 21 )
2. 1. 2 紧邻相区及其边界间的关系 .....	( 24 )
2. 2 多体系相图的定量研究.....	( 27 )
2. 2. 1 稳定平衡相图 .....	( 27 )
2. 2. 2 非平衡定态相图 .....	( 29 )

2. 2. 3	介稳平衡相图 .....	(31)
<b>第 3 章</b>	<b>多元多相体系相平衡的表达与计算 .....</b>	<b>(33)</b>
3. 1	多元多相体系相平衡关系的表达.....	(33)
3. 1. 1	解析表达(Gibbs 法).....	(33)
3. 1. 2	图示法 .....	(34)
3. 2	矿物及相关物质的热力学数据.....	(36)
3. 2. 1	获取热力学数据的方法 .....	(36)
3. 2. 2	热力学数据的一致性 .....	(38)
3. 2. 3	热力学数据源(库) .....	(42)
3. 3	相图的热力学计算模型.....	(43)
3. 3. 1	相图热力学计算的基本关系式 .....	(43)
3. 3. 2	几种常见相态的热力学函数的计算 .....	(46)
3. 3. 3	几种相变过程的热力学函数的计算 .....	(67)
3. 3. 4	单变度曲线的计算 .....	(69)
<b>第 4 章</b>	<b>多体系相图计算机成图理论 .....</b>	<b>(77)</b>
4. 1	发展现状.....	(77)
4. 2	成图理论与方法.....	(79)
4. 2. 1	单变度和无变度相(或物种)组合的产生 .....	(79)
4. 2. 2	矩阵反演法产生并配平化学反应方程式 .....	(83)
4. 2. 3	公共平衡关系法确定指定相图空间中无 变度点的位置 .....	(86)
4. 2. 4	单变度曲线在其相应无变度点两侧相对 稳定性的判别 .....	(87)
4. 2. 5	多体系相图中无变度点稳定性的判别方法.....	(96)
<b>第 5 章</b>	<b>多体系封闭网的推导及封闭网间的相互关系.....</b>	<b>(105)</b>
5. 1	多体系封闭网的推导方法 .....	(105)
5. 1. 1	介稳无变度点剔除法 .....	(105)
5. 1. 2	轮流缺相法 .....	(109)

5.1.3	轮流缺相法的优缺点 .....	(111)
5.2	轮流缺相法在复杂多体系封闭网推导 中的应用 .....	(113)
5.2.1	1元6相(即 $n+5$ 相)多体系的封闭网 .....	(113)
5.2.2	2元7相(即 $n+5$ 相)多体系的封闭网 .....	(114)
5.3	多体系封闭网间的相互关系 .....	(117)
5.3.1	$m-1$ 级多体系封闭网间的拼合 .....	(118)
5.3.2	$m$ 级多体系封闭网相互间的拼合 .....	(121)
第6章	符号函数矩阵判别法的应用举例 .....	(123)
6.1	符号函数矩阵判别法在水盐体系相图 中的应用 .....	(123)
6.2	应用符号函数矩阵判别法识别多体系相图中 可能存在的错误 .....	(130)
6.3	应用符号函数矩阵判别法证明线淘汰规则 .....	(136)
第7章	多体系相图计算机成图过程与成图软件 .....	(140)
7.1	$p$ - $T$ 相图 .....	(141)
7.2	$p$ - $X$ 相图 .....	(142)
7.3	$T$ - $X$ 相图 .....	(145)
7.4	$p$ - $\log a$ 相图 .....	(149)
7.5	$T$ - $\log a$ 相图 .....	(153)
7.6	$\log a_1$ - $\log a_2$ 或 $\ln a_1$ - $\ln a_2$ 相图 .....	(155)
7.7	与文献相图的比较 .....	(159)
7.8	几种成图软件 .....	(160)
7.8.1	Ge0-Calc .....	(160)
7.8.2	THERMOCAL .....	(162)
7.8.3	PHD 和 PTA-Diag .....	(163)
7.8.4	PTA-Diag 与成图软件 Ge0-Calc 和 PHD 的比较 .....	(169)
参考文献	.....	(171)

附录一	本书所涉及的矿物名称(中、英文)、符号缩写 及化学式 .....	(195)
附录二	2元7相多体系的12点正规封闭网的一个 全网系.....	(197)

# 第 1 章 相图热力学基础

相图是一个物质体系的相平衡信息与该体系的性质(热力学变量)之间相互关系的一种几何表达形式. 根据不同的相图, 可以判断出各种物质相态存在的温度、压力、逸度、活度、浓度、化学势、组成、电位、pH 值等变量的范围, 也可判别相转变前后平衡共存相的组合和相成分, 等等. 因此, 相图具有十分重要而独特的理论和实用价值. 它不仅是物理化学、材料科学、冶金学、岩石学、矿物学、矿床学、地球化学等学科领域的重要理论基础, 也是化工、冶金、材料等工业部门制定生产工艺的重要理论依据. 根据稳定平衡相图, 可以判断物质稳定存在的温度、压力、逸度、活度、浓度、化学势、组成、电位、pH 值等变量的范围, 也可判别相转变前后平衡共存相的组合和相成分.

相图可根据许多不同的标准来进行分类. 比如: 按相图的维数来分, 相图可以分为二维(平面)相图、三维(立体)相图; 按物质体系来分, 相图可以分为合金相图、水盐相图、矿物岩石相图, 等; 按相图坐标变量的类型来分, 相图可以分为:  $p$ - $T$ ,  $p$ - $X$ ,  $T$ - $X$ ,  $X_i$ - $X_j$ ,  $w_i$ - $w_j$ ,  $p$ - $a$  ( $\ln a$ ,  $\log a$ ),  $T$ - $a$  ( $\ln a$ ,  $\log a$ ),  $a_i$ - $a_j$  ( $\ln a_i$ - $\ln a_j$ ,  $\log a_i$ - $\log a_j$ ),  $p$ - $f$  ( $\ln f$ ,  $\log f$ ),  $T$ - $f$  ( $\ln f$ ,  $\log f$ ),  $f_i$ - $f_j$  ( $\ln f_i$ - $\ln f_j$ ,  $\log f_i$ - $\log f_j$ ),  $p$ - $\mu$ ,  $T$ - $\mu$ ,  $\mu$ - $\mu$ ,  $Eh$ - $pH$  等(二维)相图;  $p$ - $T$ - $X$ ,  $X_i$ - $X_j$ - $X_k$ ,  $T$ - $X_i$ - $X_j$ ,  $T$ - $w_i$ - $w_j$ ,  $p$ - $T$ - $a$ ( $\ln a$ ,  $\log a$ ),  $p$ - $T$ - $f$  ( $\ln f$ ,  $\log f$ ),  $p$ - $T$ - $\mu$  等(三维)相图等.

一般而言, 一个学科或部门常常要用到多种体系、多种类型的相图, 而某一体系或某一类型的相图又常常可以为多个学科所使用. 例如, 在地球科学研究中, 相图主要用于确定: 矿床的成因条件; 变质作用的物理化学条件; 地壳和地幔内部矿物、岩石稳定存

在及转变的温度、压力、成分范围；元素的迁移、富集规律等等。这些研究所涉及的物质体系或相图类型实际上是多种多样的。又如，水盐相图可以被用来确定酸碱盐的分离、提纯、加工、利用途径，也可以用来研究矿物、岩石的形成、演化，盐类矿床的成因，如此等等。

## 1.1 相图热力学基本概念

### 1.1.1 体系、环境和相

为了方便，在科学研究中通常将所研究的物质对象（在实际，或思想上）同其它所有物质分离开来，被分离开来的这部分物质就构成了体系或系统，与之相关的其它物质的全体构成环境。体系和环境之间的界面可以是实际存在的，也可以是理论上假想的。

如果体系与环境之间只有能量交换，而没有物质交换，这种体系就叫做封闭体系；如果体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换，这种体系就叫做开放体系；如果体系与环境之间既没有能量交换，也没有物质交换，这种体系就叫做孤立体系。在任一体系内部，其物理性质和化学性质完全相同的任何均匀部分（其大小一般不应低于胶体粒子尺寸的下限）称为一相。例如：对  $H_2O$  体系而言，冰、水、汽各为一相。

### 1.1.2 多相体系的热力学平衡

设任一多相体系由  $\alpha, \beta, \dots$  等相构成。根据热力学第零定律，当体系处于完全的热平衡时，体系各部分（各相）的温度（ $T$ ）相等，故有

$$T = T = \dots = T = T \quad (1-1)$$

式中上标  $\alpha$  表示整个体系，所以  $T = T$ 。

如果体系内部各部分（各相）的压力（ $p$ ）相等，则称体系达到

了完全的静力学平衡(亦称机械平衡或压力平衡):

$$p = p = \dots = p = p \quad (1-2)$$

如果体系中各相间的界面对于各物质成分来说都是可渗透的,则在一定的热力学条件下(如  $p, T$  一定),物质组分就会在各相间扩散,直至建立起完全的扩散平衡,即体系达到了相平衡.此时任意组分  $B$  在各相中的化学势( $\mu_B$ )相等:

$$\mu_B = \mu_B = \dots = \mu_B = \mu_B \quad (1-3)$$

对于体系中任一化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  而言,在等温等压下,当反应的 Gibbs 自由能变化  $\Delta_r G_m = 0$  时,则称反应物组合与生成物组合达到了化学平衡.此时反应物与生成物的化学势满足

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (1-4)$$

如果体系某组分不参加指定的化学反应,则该组分的化学计量数  $\nu_B = 0$ .

如果一个多相体系达到了热平衡、压力平衡、相平衡和化学平衡,则称该体系达到了热力学平衡.

值得一提的是,不论是相平衡,还是化学平衡,它们都有一个共同的特征:都是物质组合之间的一种平衡,都能满足  $\Delta_r G_m = 0$  这一条件.所以,所谓相平衡,也就是只涉及物质迁移而不涉及物质变化的不同相组合之间的平衡;所谓化学平衡,也就是既涉及物质迁移又不涉及物质变化的、反应物相组合与生成物相组合之间的平衡.这里,相组合可以是单相组合,也可以是多相组合.从这个角度来看,相平衡和化学平衡并不存在不可逾越的界限.实际上,各种文献对二者常常不加区别,与此相应,各种相变即可被视为一种“化学反应”.也就是说,相平衡可以被看做是化学平衡的一种特例.

### 1.1.3 Gibbs 相律

当体系中的各相之间达到热力学平衡时,用以描述体系状态的、影响体系相平衡关系的强度变量之间存在的制约关系为:

$$F = NC - NP + K - R \quad (1-5)$$

这就是著名的 Gibbs 相律公式. 式中:  $F$  为平衡体系的热力学自由度(通常简称为自由度或变度), 即体系在平衡状态下可以独立改变的、用以描述相的热力学状态的强度变量的数目;  $NC$  为体系的独立组分数, 通常简称组分数, 或称组元数;  $NP$  为体系中可能存在的稳定相的数目;  $K$  为影响体系相平衡关系的强度变量的数目, 这些强度变量包括温度( $T$ )、压力( $p$ )、活动组分的化学势( $\mu$ )、浓度( $c$ )、活度( $a$ )、逸度( $f$ )、表面张力( )、体系在重力场或电磁场中的势能( $E_p$ ) 等( $K$  值一般为 2, 指温度、压力这两个变量);  $R$  是指在没有新相产生和旧相消失的条件下描述相平衡体系的热力学状态的各种强度变量间的独立限制条件的数目. 在多体系研究的文献中, 也习惯用  $n$  表示独立组分数, 用  $N$  表示平衡体系中可能存在的稳定相态的数目. 考虑到这种习惯, 本书后续章节中也使用“ $n$  元  $N$  相”的概念.

当  $F = 2$  时, 称体系为双变度(量)体系, 或双变度(量)组合、双变组合; 此时, 体系对应于相图中的一个二维区域, 即所谓的双变度区, 或双变量区、双变区.

当  $F = 1$  时, 称体系为单变度(量)体系, 或单变度(量)组合、单变组合; 与之相应的相间所发生的相变或化学反应通称为单变度(量)反应, 对应于相图中的一条曲线, 即所谓的单变度(量)曲线或单变线.

当  $F = 0$  时, 称体系为无变度(量)体系, 或零变度(量)体系、无变度(量)组合. 此时, 体系对应于相图中的一个特定点. 这个点就是所谓的无变度(量)点或零变度(量)点.

#### 1. 1. 4 多体系和多体系相图

对于在一定的热力学条件下( $p$ - $T$ - $\mu$ ) 已处于平衡状态的体系来说, 自由度的最小值为  $F = 0$ . 不可能出现  $F < 0$  的情况. 也就是说, 体系在特定条件下最多只能有  $NP_{\max} = NC + K - R$  个相平衡

共存. 不过, 在组分数不变的情况下, 由于热力学条件的变化, 体系的相态和相数有可能发生较大变化而导致多次出现  $F = 0$  的情况, 即多次出现其相应相态与相数不尽相同的无变度平衡. 因此, 若从整个体系在宽广的热力学条件下所出现的所有相平衡关系来看, 可能出现的相的总数  $NP$  则会大于  $NP_{max}$ . 若将这个总相数  $NP$  代入(1-5)式, 就会出现  $F < 0$  的情况. 这时,  $NP$  显然不是体系在某个特定条件下的平衡共存相的总数, 同样,  $F$  也并非是整个体系在相应条件下的自由度. 换言之,  $F < 0$  所描述的体系是组分相同的多个无变度组合的“集合”. 这种体系就是所谓的多体系(multisystem)(, 1957; 英译 Korzhinskii, 1959), 与之相应的相图称为多体系相图. 很明显, 对于一个多体系来说, 整体而言, (1-5)式已不再适用. 但就该体系在一定条件下的各个相平衡组合而言, (1-5)式仍然成立.

显然, 在多体系相图中, 无变度点将不止一个, 此乃多体系相图的本质特征之一. 因此, 从相图的角度来看, 多体系也可以称为“多(无变度)点体系”, 而无变度体系则可称之为“单(无变度)点体系”. 比较常见的多体系即文献中所谓的  $n+3$  相体系和  $n+4$  相体系(此处,  $n$  为组分数, 即(1-5)式中的  $NC$ . 下同). 这两类体系通常特指温度和压力均可变的  $n$  元  $n+3$  和  $n+4$  相体系. 至于其它条件下的多体系, 目前尚未见到什么特别的称谓. 虽然, 由公式(1-5)可知, 多体系的相数和组分数之间并不存在普遍成立的关系式, 因此, 根据这种关系来对多体系进行命名缺乏普遍性, 但在某些特定体系的实际使用中确有一定的优点.

根据相律公式(1-5)容易知道, 任一多体系中可能存在的相数(设为  $NP_m$ )与其任一无变度组合中的相数(设为  $NP_i$ )之间存在着一个非常简单的关系:

$$m = NP_m - NP_i > 0 \quad (1-6)$$

因此, 也可以根据上式中的相数差  $m$  来对多体系进行系统命名: 如果  $m = 1$ , 可将相应的多体系称为 1 级多体系, 或简单多体系, 或

初级多体系,如一般文献中所谓的  $n$  元  $n+3$  相多体系;如果  $m=2, 3, 4, \dots$ , 则分别将相应的多体系称为 2, 3, 4, ... 级多体系,如文献中所谓的  $n$  元  $n+4, n+5, n+6, \dots$  相多体系. 2 级或 2 级以上的多体系可统称为高级多体系,或复杂多体系.

多体系相图具有普遍性.事实上,在化学化工、冶金、材料、地质、海湖盐工业等学科领域或工业生产中所遇到的、涉及多个无变度点的相图都属于多体系相图之列.

### 1.1.5 岩石成因网

岩石学中通常所说的“岩石成因网”(也称“岩石成因格子”)也是一种矿物、岩石多体系相图.对这一概念, Bowen(1940)是这样来定义的:“固相间的平衡线.....将会穿越涉及气相(反应)平衡曲线.由于在后一类曲线中有可能增添新的曲线,所以,可以用图形(相图)来描述水合物、硫化物、氧化物和其它化合物的分解条件.这两类曲线的相交会将通常的相图分割成一个网络,这种网络就叫做岩石成因网.根据必要的实验数据,我们将可能很精确地确定任何地带(terrane)岩石和矿物形成的温度和压力条件.....”(转引自 Essene, 1983).

简单地说,岩石成因网就是关于矿物或岩石形成、存在或转变的物理化学条件的相图.通常,组分相同的矿物、岩石的形态或种类往往很多,其相应的存在条件一般也比较复杂,与之相应的相图通常都不止一个无变度点.而且,众多的单变度曲线纵横交错,将整个相图分割成呈网格状分布的一个个相区.这就是所谓的岩石成因格子或岩石成因网.

## 1.2 Gibbs 自由能曲面

### 1.2.1 Gibbs 自由能曲面的形状与基本性质

如果以一个双变度组合的 Gibbs 自由能  $G$  对彼此独立的强

度变量  $X_1, X_2$  作图, 所得图形将是  $G-X_1-X_2$  空间中的一个曲面, 这就是通常所说的 Gibbs 自由能曲面, 简称自由能曲面. 在热力学讨论中, 温度  $T$  和压力  $p$  是热力学讨论中最常遇到的两个强度变量, 因此,  $G-p-T$  空间中的自由能曲面是最常遇到的自由能曲面.

根据下式

$$dG = - SdT + Vdp \quad (1-7)$$

可知, 这种曲面与等压截平面之交线  $L_{GT}$  的斜率  $k_{GT}$  (即  $-S$ ) 永远是负值; 而与等温截平面之交线  $L_{Gp}$  的斜率  $k_{Gp}$  (即  $V$ ) 永远是正值.

众所周知, 在等压条件下, 随着温度的升高, 各种物质的熵总是不断增大, 即  $[S/T]_p > 0$ , 因而截线  $L_{GT}$  的斜率  $k_{GT}$  也不断减小, 且永远为负值; 相应地, 截线  $L_{GT}$  永远是上凸的, 即截线  $L_{GT}$  的形状类似于开口指向  $T$  轴负向的抛物线, 如图 1-1 所示.

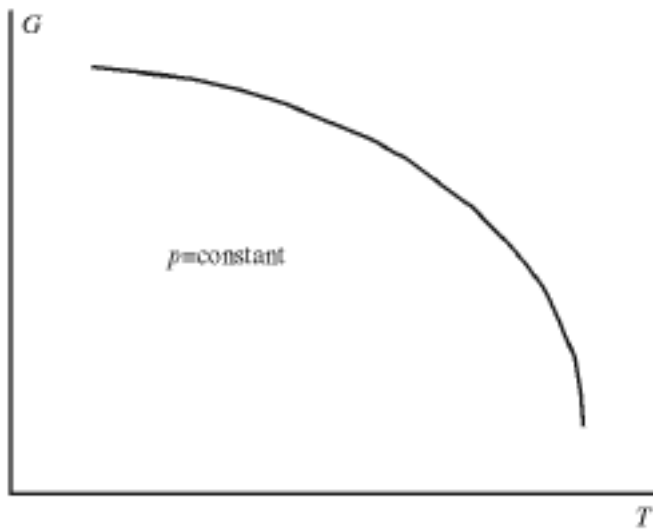


图 1-1 等压  $G-T$  截线的形状(示意图)

另一方面, 在等温条件下, 随着压力的增大, 各种物质的体积总是不断减小, 即  $[V/p]_T < 0$ , 因而截线  $L_{Gp}$  的斜率  $k_{Gp}$  的绝对值也就随之减小(但永远为正值); 相应地, 截线  $L_{Gp}$  永远是上凸的, 即截线  $L_{Gp}$  的形状类似于开口指向  $p$  轴正向的抛物线, 如图 1-2 所示.

值得一提的是, 如果不是在  $G-p-T$  空间, 而是其它空间中, 自

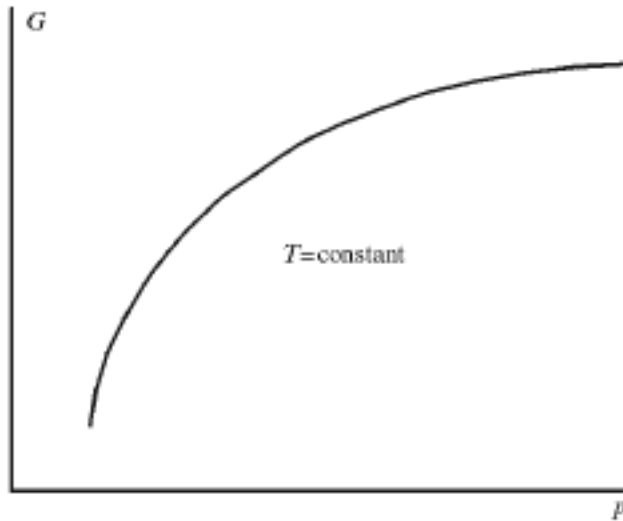


图 1-2 等温 G-p 截线的形状(示意图)

由能曲面的形状将可能会有很大的不同. 例如, 在  $G-X_1-X_2$  ( $X_1, X_2$  为摩尔分数) 空间中,  $G-X_1$  和  $G-X_2$  间的关系一般比较复杂, 经常会出现高度弯曲和极值点. 这一点与  $G-p$  和  $G-T$  间的简单单调关系有很大的不同.

### 1. 2. 2 Gibbs 自由能曲面与单变度曲线

两个双变组合的自由能曲面在同一空间中相遇时不外乎这样三种情况: 重合、相切和相交.

如果两个稳定单变度组合发生组成简并(即就其组成而言, 二者完全等价), 则其相应的自由能曲面会发生重合. 另外, “在特殊的场合下, 两个自由能曲面可能相遇于一条公切线. 但双变组合自由能曲面的切遇是很难发生的事. 一般说来, 切遇与高级相变有关. 当相组合变得愈复杂时, 切遇发生的可能性就愈小”(郭其悌, 1979 b). 如果发生切遇(即相切), 则其中一个自由能曲面在切点的两侧都要高于另一个自由能曲面. 此时, 其中一个双变度组合则在切点两侧均维持介稳, 而另一个双变组合在切点的两侧均维持稳定, 其相应的双变区必跨越切点的两侧.

如果自由能曲面相遇, 最可能会遇到的、因而最有实际意义的

情况应该是两个双变组合的自由能曲面在同一空间中相交(指相互穿插,下同)成一条曲线.这条曲线惟一地对应于由这两个双变组合的所有相(或物种)所构成的单变度平衡组合及其相(或物种)间所发生的反应.因此,它通常又被称为单变度曲线.根据自由能曲面的基本性质可得到如下公理:

公理 当两个双变组合的自由能曲面相交成一条单变度曲线时,在交线的两侧是彼此相关的两个双变组合相对稳定的区域.也就是说,若在交线的一侧双变组合  $A_1$  比  $A_2$  稳定,则在交线的另一侧,双变组合  $A_2$  比  $A_1$  稳定.

显然,两个双变组合只有在单变度曲线所对应的条件下才能稳定共存;在偏离单变度曲线的区域,即在曲线的任一侧,总是一个自由能曲面比另一个高.因此,在相同的外界条件下,总是一个双变组合比另一个更稳定一些.如果某一双变组合的自由能曲面在某一区域比其它任一双变组合的自由能曲面都要低,这个区域就是这个双变组合的稳定区,通常简称双变度(量)区或双变区.在稳定平衡相图计算中被普遍采用的所谓自由能最低原理正是基于这一点.

上述公理虽然在表述形式上非常简单,但它却是旨在分析多相平衡图示关系的 Schreinemakers 方法的理论基础.

一般而言,两个自由能曲面的交线总是一条开放的曲线,而不太可能是环线.对于后一种情况,郭其悌(1979b)认为,“这就要求两个自由能曲面间必须存在极其特殊的关系,很明显,一般来说这种情况在实际上是不可能出现的”.

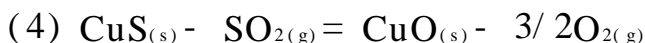
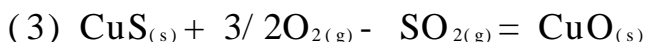
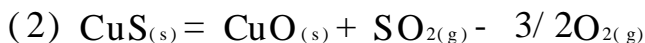
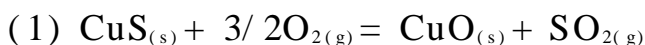
值得一提的是,单变度曲线虽然不能形成封闭的环线,但能否出现高度弯曲,甚至弯曲到出现极值的程度呢?林传仙、张哲儒和白正华(1982)认为,“反应的自由能曲面近似于平面”;“在地壳温度和压力的范围内,反应的熵变化和体积变化可近似地认为与温度和压力无关”,因而反应的自由能变化曲面在一般情况下没有极

值,“即自由能曲面及由自由能曲面相交所产生的曲线不可能弯曲到具有极值的程度,更不可能形成封闭筒和环。”由上所述,自由能曲面和曲线不可能弯曲到具有极值的程度……因此,曲面是接近于平面的,曲线是接近于直线的.事实上,大量实验也证明,相平衡曲线都近似于直线。”

的确,在  $p$ - $T$  平面上,在一个有限的温度和压力范围内,如果反应(或相变)不涉及流体或固溶体相,则相应的单变度平衡曲线可以近似为直线.但是,如果反应涉及流体或固溶体相,而且温度、压力或组成变化较大,则单变度曲线完全有可能高度弯曲,甚至可能弯曲到有极值出现.之所以会出现上述情况,是因为,单变度反应的 Gibbs 自由能变化  $rG$  与  $p, T$  的关系明显有别于双变组合的自由能  $G$  与  $p, T$  的关系:反应的熵变或体积变化可均为正值,也可均为负值;而且,随着温压条件的改变,同一反应的熵变或体积变化可能会改变符号.在其它类型的相图平面或空间中,这种情况也并不少见.例如,等温等压下水盐体系的相图中,在矿物、岩石体系的  $p$ - $X, T$ - $X, T$ - $f, p$ - $\log a$  等相图中,高度弯曲或有极值的单变度平衡曲线是非常常见的.例如,在 Perkins, Berman & Brown (1986)、Lindsley(1968)、殷辉安(1992)、殷辉安和韩文喜(1996)、胡家文(1998)、胡家文等(2000)所计算的三元( $MgO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ )六相( $Ant$ - $En$ - $Fo$ - $Ta$ - $Qz$ - $W$ )体系中,涉及  $H_2O$  的反应( $Ant = 7En + Qz + H_2O$ ;  $Ant + Fo = 9En + H_2O$  等)平衡曲线就明显存在极值.事实上,对于地质反应体系而言,涉及流体或固溶体相的情况比不涉及流体或固溶体相的情况可能更普遍.

需要特别指出的是,如果试图通过比较某两个自由能曲面的高低来确定其相应的两个双变组合的相对稳定性,则这两个双变组合应该是同一体系两个线性相关的质量平衡组合,也就是说,它们应该是满足同一质量平衡条件的几个相或物种的任意一种线性组合.因为,两个双变组合在指定条件下的相对稳定性的判别最终要通过单变度反应(相互转变)方向的判别来实现.两个不满足质

量平衡条件的双变组合不可能发生反应,因而也就无法比较其相对稳定性. 另外, 这里所说的线性平衡组合中各相或物种的化学计量数可正、可负. 如, 在下面 4 种组合方式中, 每个等号两边的两个线性平衡组合在指定条件下的相对稳定性都是可以比较的.



在优势区相图计算中, 为方便起见, 常常采用这种含有负化学计量数的组合方式.

### 1. 2. 3 Gibbs 自由能曲面与无变度点

属于同一无变度组合的两个以上的双变组合的自由能曲面在同一空间中可以相交到一点. 反映到相图上则是属于同一无变度组合的、两条或两条以上的单变度曲线在同一相图空间中相交于一点. 这一点由于唯一地对应于一个无变度组合而被称为无变度点. 所以, 从相图上来看, 无变度点也就是属于同一无变度组合的各条单变度曲线的交点.

需要指出的是, 分属于两个不同无变度组合的、两条或以上的单变度曲线在同一相图空间中可能也会相交于一点, 这种相交有人称之为呆性交叉(郭其梯, 1980c; 1981), 其相应的交点不能算作无变度点. 因为, 分属于不同无变度组合的单变度组合(或反应)是彼此独立的, 其间不存在相互制约作用. 也就是说, 这种组合或反应的共存对体系的自由度没有限制作用. 这种情况很容易从自由能曲面的角度来理解. 呆性交叉实际上是多维空间中两条交叉但不相交的曲线在某一平面上投影的结果, 因此, 它不是真正意义上的曲线相交. 相图中的无变度点是多维空间中曲线真实交点的投影.

根据无变度点本身的物理意义可知, 在无变度点处, 属于同一无变度组合的各个双变组合的自由能相等, 因而稳定性也相同. 也

只有在这一点相应的条件下,各个单变组合、双变组合以及各个相或物种可以稳定地共存.这正是无变度点的基本性质.

### 1.2.4 Gibbs 自由能曲面与 Schreinemakers 线锥

属于同一无变度组合的所有双变组合的自由能曲面在同一空间中相交,可以形成一个以无变度点为中心、呈放射状排列的一个曲线簇,即所谓的 Schreinemakers 线锥,简称线锥(bundle).图 1-3 即为无组成简并的三元五相体系  $p$ - $T$  线锥的示意图.

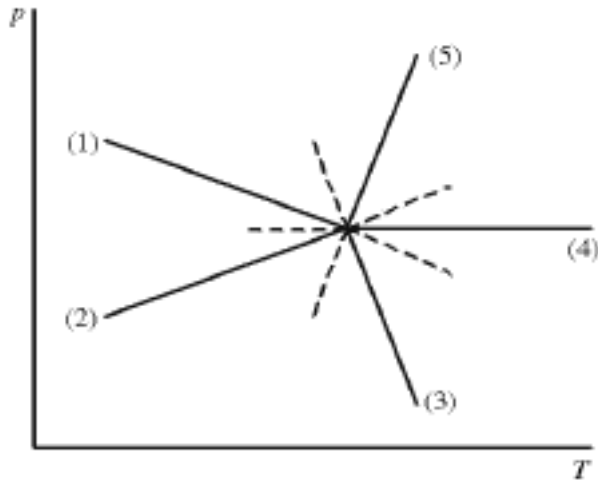


图 1-3 Schreinemakers 线锥(示意图)

单变度曲线及无变度点是构成线锥的基本单元.属于同一线锥的各条单变度曲线将线锥所在的相图平面分割成许多曲边扇形区.在任一扇形区内,各个双变组合的相对稳定性一般是不同的.每一扇形区内可存在一个或数个稳定双变组合.也就是说,在同样的双变度条件下,不同的稳定双变组合区可以出现重叠,但每个扇形区内只有一个为本区所特有的稳定双变组合.

## 1.3 单变度曲线与无变度点的稳定性

### 1.3.1 单变度曲线在无变度点两侧的相对稳定性

双变组合在相图中某个区域内的稳定性会直接影响到它所参

加的单变度反应及其平衡曲线在这个区域内的稳定性. 如果两个双变组合在指定的区域内都能稳定存在, 则它们所参与的反应及其平衡曲线才能在这个区域内稳定存在; 否则, 两个双变组合中只要有一个不稳定, 它们所参与的反应及其平衡曲线都不可能在这个区域内稳定存在. 因此, 单变度曲线在指定区域内的稳定性, 可以通过相应反应的双变组合在这个区域内的稳定性来进行判别.

一般而言, 就属于同一无变度组合的某一个双变组合而言, 它可以参加一个以上的单变度反应. 这些反应的平衡曲线彼此两两相交, 其相应的交点——无变度点——将相交曲线分割成两个部分. 相对而言, 被分割出来的两部分必然会由于所处位置的不同而具有不同的稳定性. 其中一部分是两个双变组合自由能曲面较低部分的交线, 叫做稳定单变度曲线, 或单变度曲线的稳定部分; 另一部分则是两个双变度组合自由能曲面较高部分的交线, 或者是一个双变度组合自由能曲面的较高部分与另一个双变度组合自由能曲面较低部分的交线, 因此, 这一部分叫做介稳定单变度曲线, 或被叫做单变度曲线的介稳部分.

单变度曲线在无变度点两侧的稳定性具有如下规律:

(1) 如果两个稳定单变度组合存在组成简并, 则其相应的自由能曲面就会发生重合. 这种重合的自由能曲面与其它自由能曲面所交成的单变度曲线可能会在无变度点的两侧(包括无变度点)都保持稳定, 也可能只在无变度点的一侧(包括无变度点)保持稳定.

(2) 如果指定的某个稳定单变度组合不存在高级相变或不存在简并关系, 则其相应的单变度曲线只可能和无变度点的一侧(包括无变度点)稳定.

(3) 对于介稳单变度组合而言, 相应的曲线在无变度点的两侧(包括无变度点)都是介稳的.

(4) 在多体系相图上, 每一无变度点都将其所在单变度曲线分割成两段, 其中一段是相对稳定的, 另一段即是相对介稳的. 从总体上来看, 一条单变度曲线通常就被其上的若干个无变度点分

割成若干个小段,每一小段均具有不同的稳定性,或曰具有不同的稳定级别、稳定水平(Kujawa & Eugster, 1966; E-an Zen 1967).

### 1.3.2 无变度点的稳定性

多体系相图实际上就是由一组线维所构成的一个网络图.在这种网络中,不仅单变度曲线有稳定与介稳之分.各个无变度点也会由于所处位置的不同而具有不同的稳定性.

一般而言,一个多体系的各自由能曲面在同一空间中可能会相交成许多无变度点,其中有的是稳定的,有的则是介稳的.而所谓的稳定无变度点实际上就是属于同一无变度组合的所有双变度组合自由能曲面最低部分的交点;所谓的介稳无变度点则是上述双变度组合自由能曲面较高部分的交点.因此,稳定无变度点就是单变度曲线稳定部分的交点;而介稳无变度点则是单变度曲线介稳部分的交点(郭其梯, 1979b).

另一方面,如果仅从某个指定的无变度体系来看,该无变度体系对应的无变度点总是其周围单变度曲线的稳定部分的交点.但若从其它无变度点的角度来看,任一无变度点又可看成由其它无变度点延伸出来的、彼此相关(即属于同一无变度组合)的单变度曲线的交点.如果不去细致区分这些由其它无变度点延伸出来的单变度曲线的稳定或介稳定部分在其所穿过的每一无变度点两侧各小段的稳定性差异,则稳定无变度点就是从其它无变度点延伸出来的单变度曲线稳定部分的交点;而介稳无变度点则是从其它无变度点延伸出来的单变度曲线介稳部分的交点,或者是从其它无变度点延伸出来的介稳单变度曲线介稳部分与单变度曲线稳定部分的交点.这是关于无变度点稳定性的一个基本性质.

不同无变度点的稳定性差异可最终取决于相应无变度组合所属的双变组合在不同区域内的稳定性差异.因为所有单变度反应及其平衡曲线的稳定性要取决于其相应单变组合所属的各个双变组合的稳定性.在某个指定的区域内,如果一个无变度组合所属的

所有双变组合均能稳定存在,这一无变度组合所属的所有单变度组合、单变度反应、单变度曲线才能稳定存在,则其对应的无变度点才能稳定存在;否则,只要指定无变度组合所属的双变组合中有一个是介稳的,则其参加的各个反应即是介稳的,相应的单变度曲线及其在指定区域内所通过的所有无变度点都是介稳的.由前面的讨论不难得到这一结论.

## 1.4 Schreinemakers 线锥的基本性质

Schreinemakers 线锥是直接构成多体系相图中的基本单位.因此,要研究多体系相图,首先就要研究 Schreinemakers 线锥及其组成曲线的基本性质.在前述公理的基础上,人们得到了 Schreinemakers 线锥的许多重要性质.例如:

### (1) Morey-Schreinemakers 法则

对 Schreinemakers 线锥而言,“一个双变度组合在其相应无变度点周围所占据的扇形区的弧度,最大不超过  $180^\circ$ ”(Zen, 1966).也有人将此法则改以其它形式表述,如:“发生在单变度曲线上的反应,也可看作是在该曲线介稳延长线上发生的反应”(Ehlers, 1972);“对某一相关相缺失的单变度反应曲线而言,其介稳延长线必定位于该相稳定存在的区域内.”遵从这一法则就可保证无变度点周围的任何双变度组合都不会占据一个大于  $180^\circ$  的扇形区(Morse, 1980);“在一个无变度点周围,如果缺失任一相(或物种)的单变度曲线都存在,则在该点附近任两条单变度曲线的夹角都不会超过  $180^\circ$ ”.

### (2) 锐角原理

在相图中,如果某个相区边界上的任一无变度点周围缺失任一相(或物种)的单变度曲线都能稳定存在,则该相区边界所构成的夹角必为锐角.如果这个相区边界所构成的夹角为钝角,则该钝角至少对应于这样一个无变度点:在这一点,某两条单变度曲线

的夹角大于  $180^\circ$  :

在许多相图的几何分析中, 以上两点常常被作为基本假设或出发点. 不过, 两条单变度曲线的夹角大于或等于  $180^\circ$  的例子在实际相图中并不少见. 例如: 在等温等压下三元水盐体系的质量分数图或摩尔分数图中, 两条稳定单变度曲线的的夹角大于  $180^\circ$  可以说是众所周知的常识. 另外, 当反应出现相退化(即某两个或多个反应发生简并)或高级相变时, 相图中则会出现稳定单变度曲线的夹角等于  $180^\circ$  的现象.

### (3) 稳定曲线与稳定相区位置的对应规则

化学平衡移动规律告诉我们, 任一反应的反应物和产物稳定存在的区域分居在反应曲线的两侧. 另一方面, 由 Morey-Schreinemakers 法则可知, 任一物种(或一相)缺失的单变度曲线稳定区域必然和这个物种(或相)的稳定存在的区域分居在反应曲线的两侧(程伟基等, 1988).

### (4) 单变度曲线排列格式

根据上述对应规则容易证明: 反应物相缺失的所有单变度曲线和生成物相缺失的所有单变度曲线只能稳定地分居在反应曲线的两侧. 此即所谓 Schreinemakers 定理 (Bathurst, 1983).

这一规律对任一无变度点周围的任何单变度曲线都完全适用.

### (5) 重叠法则

跨越  $j$  相缺失的那条单变度曲线(不管是稳定部分还是介稳部分)的每一双变度组合必含有该缺失相(Zen, 1963a).

该法则可用于判别各线锥中双变度组合的排列顺序. 但值得一提的是, 该法则的逆命题却不一定能成立.

### (6) 含有共同相的生成物或反应物组合稳定区域的取向一致性

设某一无变度点附近, 单变度曲线(i)、(j)、(k)的稳定部分和(l)、(m)、(n)的稳定部分居于第  $r$  相(或物种)缺失的曲线(r)的两

侧, 则曲线(r)也必然位于曲线(i)、(j)、(k)或(l)、(m)、(n)的同一侧. 根据 Schreinemakers 定理, 各单变度反应组合中含有第 r 相(或物种)的生成物或反应物组合的稳定区域必然一致地位于远离曲线(r)的一侧, 并在曲线(r)的介稳线所在的扇形区域内重合. 这个重合区就是第 r 相(或物种)的稳定相区, 这种现象我们称之为含有共同相的生成物或反应物组合稳定区域的取向一致性.

根据上述结果, 缺失某一任意相(或物种)的单变度曲线的介稳线必然位于该相(或物种)的稳定相区之内. 这样, 在任一无变度点周围, 各相(或物种)稳定相区依次出现的顺序(即所谓的“转向”)与单变度曲线稳定部分依次出现的顺序必然是完全一致的. 这种现象不妨称之为稳定相区与相应稳定单变度曲线转向的一致性.

#### (7) 线锥构形与熵限和斜率熵限的关系

在任意一个无变度组合中, 如果某一相的熵是个未知量, 而其它相的熵和所有相的摩尔体积均为已知量, 此时, 如何得到正确的线锥构形? 王声远(1981)对此进行了系统的研究. 他让未知相的熵在一定的范围内连续变化, 发现这个熵取某个特定值时, 所有曲线都具有相同的斜率, 即这些曲线合并为一条. 当未知相的熵值落在这个熵值的不同侧时, 相应的两个 p-T 线锥恰好互为镜像关系. 王把这个熵值叫做“熵限”, 意思是说, 这是一种极限情况, 实际上是不可能出现的, 实际的熵值只能大于或小于它. 根据同一无变度组合的单变度反应摩尔熵变和摩尔体积变化之间的线性相关关系, 很容易从理论上证明熵限的存在.

王声远(1982)又提出了一种新的熵限——“斜率熵限”. 王把某一相熵值未知的单变度组合所对应的单变度曲线斜率等于 0 时未知相的熵称为“斜率熵限”(称之为“零斜率熵限”似乎更恰当一些). 根据计算得到的斜率熵限表可以初步推断大部分单变度曲线斜率的符号, 可以知道通过哪些单变度曲线进行相平衡实验能够使获得的关键性的熵数据很少受到温压误差的影响.

## 1.5 多体系网络图的基本性质

多体系相图实际上就是通过单变度曲线彼此相连的一组 Schreinemakers 线维所构成的一个曲线网络, 此即所谓的多体系网(络), 其图形表达形式则称为多体系网(络)图. 如果每条单变度曲线的两端均连接在两个无变度点上, 则相应的网(图)必然是完全封闭的, 这种网(图)就称为多体系封闭网(图). 反之, 只要有一条单变度曲线只连接在一个无变度点上, 则相应的网(图)就不可能是完全封闭的(即部分封闭), 这种网(图)就称为多体系部分封闭网(图). 如果某一多体系部分封闭网(图)中根本不存在封闭的曲多边形, 则这种网(图)就是完全开放的, 它通常被视为部分封闭网(图)的一种特例. 多体系封闭网(图)的原意指由环形单变度曲线构成的、完全封闭的多体系相图(Zen, 1966a, b; Zen, 1967; Zen & Roseboom, 1972). 这种环形单变度曲线实际上只是封闭网研究中的一种理论工具, 其本身是不存在的.

事实上, 多体系网(图)的封闭或开放问题是多体系相平衡关系图示理论中的一个基本问题. 对这一问题, 作者在前述公理及有关结论的基础上得到如下推论:

推论 1 在任何类型的相图平面上, 只要有一条开放的单变度曲线存在, 所有单变度曲线构成的曲线网络就必然是开放的.

这一结论可用反证法证明. 如果若干条单变度曲线所组成的网络是封闭的, 则网络图中必然有一个双变组合区将其它所有双变组合区完全包围. 在这种情况下, 设包围其它相区的双变组合区为  $A_1$ , 其边界由曲线  $L_{1j}$  ( $j = 2, 3, \dots$ ) 的稳定部分组成(其中曲线  $L_{1j}$  为双变组合  $A_1$  和  $A_j$  的自由能曲面的交线). 不失一般性, 设这些边界曲线至少有一条曲线  $L_{12}$  的稳定部分及其介稳延长线可以组成一条开放曲线. 这样, 双变组合区  $A_1$  的其它边界曲线中至少有一条曲线的全部或部分位于开放曲线  $L_{12}$  的开口之内, 从而使双

变组合  $A_1$  的稳定区同时出现在开放曲线  $L_{12}$  的两侧(曲线开口之内和开口之外). 这显然违背了双变组合区的基本公理——任意一个双变组合都只能在单变度曲线的某一侧稳定. 因此, 上述的题设是不能成立的. 证毕.

推论 2 在任一多体系的封闭网图上, 只要有一条开放的单变度曲线存在, 这个封闭网图上至少有一个无变度点是介稳的. 也就是说, 只连接一个稳定无变度点(即所谓“单端接”)的单变度曲线的数目不会少于一个无变度点(或线锥)周围的单变度曲线的数目.

证法 1 作与推论 1 证明相同的假设, 并设  $A_1$  在开放曲线  $L_{12}$  内侧不能稳定存在. 此时, 如果封闭网络上各无变度点都是稳定的, 则双变组合区  $A_1$  的其它边界曲线落入开放曲线开口之内的部分只能是曲线的中间部分, 而不可能是包括无变度点在内的一段曲线. 这样, 有一部分落入开放曲线开口之内的每条边界曲线就都有两个部分可以稳定存在. 作者可以严格地证明, 任何单变度曲线都不可能有两部分同时都是稳定的(参见本书 4.2.5 节).

证法 2 作与证法 1 相同的假设. 此时, 如果双变组合区  $A_1$  的某条边界曲线全部位于开放曲线  $L_{12}$  及其它可能的开放曲线的开口之内, 则这条曲线就是完全介稳的(即全线介稳), 因而它所接的两个无变度点必然都是介稳的. 如果这条边界曲线只有某一部分位于开放曲线的开口之内, 则这一部分即是介稳部分, 而且, 这个介稳部分要么与一个介稳无变度点直接相连, 要么出现在其所在曲线的中间部分. 这样, 其余两部分就可以同时稳定存在. 而实际上, 任何单变度曲线都不可能有两部分同时都是稳定的(参见本书 4.2.5 节).

总之, 部分或全部位于开放曲线  $L_{12}$  开口之内的那条曲线所接的两个无变度点中至少有一个是介稳的. 当这个(或这些)介稳无变度点被剔除以后, 其所连接的各条单变度曲线就会成为单端接曲线. 显然, 在这种情况下, 单端接的单变度曲线的数目不会少于

一个无变度点(或线锥)周围的单变度曲线的数目.

对于推论 1 和推论 2, 文献中一般只是将其作为一种假设来加以承认, 未见到有严格的理论证明. 例如, (1961) 曾经从解析的角度研究了  $n+3$  相体系, 认为这种多体系的(封闭)网图至少应该包括一个介稳点. 郭其悌(1979b)认为,“封闭网图可以理解多体系在一定条件下能够一次同时出现在  $p$ - $T$  平面上的稳定相关系的最高形式或极限形式. 一般地说, 封闭网图不可能是实际相图, 合理的实际相图所包含的相平衡关系只能少于封闭网图所包含的相平衡关系. 换句话说, 封闭网图若要转化为实际相图, 至少必须去掉一个无变度点”. E-an Zen(1966b)指出, 全封闭网的存在需要各相之间存在极其特殊的热力学关系, 对于实际体系的拓扑结构来说是不太可能的, 而且大部分具有固定组成相体系的热力学关系也不允许单变度曲线高度弯曲. 自由能曲面和单变度曲线的这些基本特性可以为人们研究多体系物理实在网的拓扑结构提供理论指导. 程伟基(1983)所提出的关于固定组成相体系全部可能物理实在网拓扑结构的一种新方法正是基于这些认识(但未给出理论证明).

## 第 2 章 多体系相图研究的现状及进展

### 2.1 多体系相图的定性研究

#### 2.1.1 多体系相图图示理论研究进展

##### 1. 多体系相图的拓扑构形

在多体系尤其是矿物岩石多体系方面,前人已作过不少研究,其中以 20 世纪初以来在相图的定性研究方面所取得的成就最为突出.

1915—1925 年, Schreinemakers 提出了分析共存相间相互关系的一种几何方法——Schreinemakers 方法,并对相图的构形理论作了全面、精辟的研究. 30 年代, Niggli 将 Schreinemakers 方法引入岩浆岩领域,探讨了造岩矿物组合的形成条件(据林传仙等, 1982). Korzhinskii(1959)首先提出了“多体系”(a multisystem)的概念,阐述了 Schreinemakers 法则和 Le Chatelier 原理之间的关系,并用 Schreinemakers 法则研究交代岩矿物组合与组分化学位之间的相互关系. Fujii(1977)用箭轮模型代替线锥定理探讨了  $n$  元  $n+2$  相体系  $p$ - $T$  相图的拓扑构形,得到了与 Schreinemakers 方法相同的结果. 王声远(1981a; 1981b; 1982)讨论了  $p$ - $T$  线锥和  $p$ - $\mu$ 线锥之间的“转向”关系,提出了“熵限”和“斜率熵限”的概念.

E-an Zen (任以安, 1966a; 1966b; 1967)、Zen & Roseboom (1972)对 Schreinemakers 的相图构形理论作了系统的解释、总结和引伸,并研究了 1, 2, 3 元非退化  $n+3$  相多体系相图,提出了各种封闭网的构型. 任以安的工作使 Schreinemakers 方法在地质、地球化学领域得到了广泛使用.

Day(1972)通过退化和非退化的化学成分图解导出了3元6相( $n+3$ 相)多体系的3,4,5点最大封闭网,并提出了最大部分封闭网的概念.

Kujava, Dunning & Eugster(1965)从二元网络导出了1元5相( $n+4$ 相)多体系相图的四种基本形式.刘叔仪(1981)提出了 $n$ 维相图的分割原理或镶加原理.

郭其悌及其合作者(1979; 1980; 1981; 1982; 1985; 1986; 1987; 1988)、Guo (1984)、Stout & Guo (1994)对 $n+4$ 和 $n+3$ 相多体系的研究把多体系相图的几何分析法又推进了一大步.

郭其悌(1979b)揭示了 $n+4$ 相和 $n+3$ 相多体系图示方面所存在的基本差异,证明了 $n+4$ 相多体系(封闭网图)中单变度曲线的稳定部分只能出现在两个稳定无变度点之间,发现不能再用一张全网图而要用一组网图所构成的全网系才能反映 $n+4$ 相多体系的全部(可能)相关系;在此基础上推导了1~3元 $n+4$ 相多体系的全网系,从而为 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系相平衡关系的图示提供了现实可能性.

郭其悌(1980c, 1981)给出了2元6相体系的8点和9点封闭网的全部合理网图和表象多面体.郭其悌(1982a)提出并论证了 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系封闭网的拼合原理.任一 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系封闭网,若不是该体系所包含的某一级子多体系封闭网本身,就是该体系所包含的两个或两个以上 $n+3$ 子多体系封闭网的拼合.蔡晨(1981)对这一原理进行了数学证明.这就为 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系全部合理的封闭网的具体构造提供了一种基本方法.郭其悌等(1982b)又提出了 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系双变度组合特征稳定多边形定理:任何 $n+k$ (此处, $k \geq 4$ )相多体系的一个双变度组合可在封闭网的一个无对角线的3至 $k$ 边形中稳定.郭其悌(1985)根据拼合原理导出了1元6相( $n+5$ 相)体系封闭网的全网系,并用不同的拼合方式得到两种不同的表象多面体,进而导出了Kujava et al. (1965)给出的该类多体系相图的

16 种基本形式.

从目前来看,多体系相图的拓扑构形理论基本上已形成了一个比较完整的理论体系,尽管它还有待进一步的发展和完善.

## 2. 多体系直线网和实在网

对于特定的、实际的多体系而言,更有意义的研究是从理论上给出全部可能的物理实在网的拓扑结构,以便根据有限的实验、观察或热力学计算来删去某些网图,进而得到惟一的网图(程伟基, 1983). 国内外学者在这方面进行了许多卓有成效的研究工作.

郭其悌(1979a)根据固相转换点和熔点间的关系以及各相的热力学性质特征,导出了由 2 个固相、1 个液相、1 个气相组成的 1 元 4 相多体系相图的 16 种可能的具体构型,以及由 3 个固相、1 个液相、1 个气相组成的一元 5 相体系的 154 种可能的具体构型. 郭其悌(1980b)用 1 元 5 相体系的全网系解释了 Kujava et al. (1965)的 1 元 5 相体系相图的基本形式,并进而提出了 3 个固相、1 个液相、1 个气相组成的 1 元 5 相多体系相图的 37 种可能构型.

林传仙、张哲儒、白正华(1982)根据相交自由能曲面的基本性质准则,用几何法和解析法分别推导了  $n+3$  和  $n+4$  相多体系的最大部分封闭网(直线网).

程伟基(1983)提出固定组成  $n+3$  相多体系全部可能物理实在网拓扑结构的新的确定方法,并以 2 元 5 相体系为例,用此法导出了“非相退化体系”22 张可能实在网的 12 种拓扑构形.

程伟基(1986)给出了构筑和检查二元  $n+m$  (此处,  $m>3$ ) 相多体系可能网的一般原理:任何该类网应是一个或一个以上不同二元  $n+3$  相多体系网的合理拼接,其上分别缺失相同  $m-3$  相的点数均为  $n+3$ . 程伟基依此原理构筑了 2 元 6 相体系的一个最大部分封闭网.

Guo(1984)将拼合原理用于包含莱河矿的一个 3 元( $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) 7 相(石英-赤铁矿-磁铁矿-方铁矿-莱河矿-铁橄榄石-铁辉石)体系封闭网图和  $p-T$  直线网图的研究,得到了一张最可

能的网图. 郭其悌、王声远(1987)对这一体系在  $p$ - $T$  平面内进行了拓扑分析, 得到一张  $n+4$  相封闭网图, 并应用热力学数据从中筛选出一张最可能的直线网图; 在此基础上, 又考查了该体系在  $p$ - $T$ - $f(\text{O}_2)$  三维相图空间中的相平衡关系以及氧化还原机理与压力和氧逸度的关系.

郭其悌和程伟基(1986; 1988)、程伟基和郭其悌(1989)分别依据封闭网图理论和物理实在网理论, 从九点网和一点网出发导出了 2 元 6 相多体系的 31 个八点直线网和 67 个八点直线网图, 并证明林传仙等(1982)的某些论断是不正确的.

与此同时, Vielzeuf & Boivin(1984)在前人工作基础上提出了构筑  $n+3$  相多体系  $p$ - $T$  网图的一套完整的简易算法. 稍后, 程伟基等(1988)将此法加以简化和改进, 提出  $n+2$  相体系  $p$ - $T$  线锥自动构筑的新的简易算法, 并提出了符号函数矩阵(Sign Function Matrix)的概念, 但未涉及相图的计算机成图过程问题.

### 2.1.2 紧邻相区及其边界间的关系

相图是由相区及其边界组成的. 如果能阐明相区及其边界如何构成相图的规律, 对于多元体系相图的计算、测定、理解及应用无疑是颇有意义的. 因此, 前人对它进行了大量的研究, 并得到了许多理论和经验法则. 比如, 早在 1955 年, 和 (英译 Palatnik-Landau) 就提出了相图的边界理论. 该理论到 1961 年已发展成为比较完整的理论, 并出版了俄文专著(1964 年有了英文版). 鉴于这些理论和法则仍有不足之处, 赵慕愚及其合作者自 1981 年以来对相图边界作了比较深入、系统的研究, 从而提出了一套具有普遍性的相图边界理论, 并将这套理论成功地应用于许多实际相图的理论分析. 此处只对该理论作一简单介绍, 有兴趣的读者可进一步参阅赵慕愚(1988)的专著《相律的应用及其进展——相图的边界理论》或近年所发表的一系列论文.

## 1. 相图边界理论的几个基本概念

相图中的点有相点和体系点(或系统点、物系点)之别. 所谓相点, 就是用来确定体系中某一相的某一特定存在状态的点. 所谓体系点, 就是用来确定体系的某一特定存在状态的点. 因此, 相图空间中的所有点都可以是体系点; 但相点却只可能在单相区内或在相边界上出现. 对具体体系而言, 其体系点和与之相应的相点在相图中的具体位置依体系的状态而定. 由于这个原因, 相区的边界就有边界和相边界之分: 划分两个紧邻(直接相邻的)相区的所有体系点的集合就是相区的边界; 划分两个紧邻相区的所有相点的集合就是相边界. 相边界是赵慕愚等的相图边界理论区别于别的理论的一个至关重要的概念.

例如, 在如图 2-1 所示的固固部分互溶二元体系恒压相图中, L 区和  $L+S_1$  区的交界线  $aE$ 、L 区和  $L+S_2$  区的交界线  $bE$  可以是相边界, 也可以是边界.  $L+S_1$  区和  $S_1+S_2$  区的交界线  $cE$ 、 $L+S_2$  区和  $S_1+S_2$  区的交界线  $dE$  则只能为边界, 而不是相边界. 此外,  $ac$ 、 $bd$ 、 $ce$ 、 $df$  可以为相边界, 也可以均为相边界. 当其说交界线  $aE$  或  $bE$  等为边界时, 是指体系点位于这些交界线上的情况. 此时, 体系中的组元基本上都分布在相边界  $aE$  或  $bE$  上, 只有无限小量的组元分布在由与之相应的平衡相点构成的相边界  $ac$  或  $bd$  上.

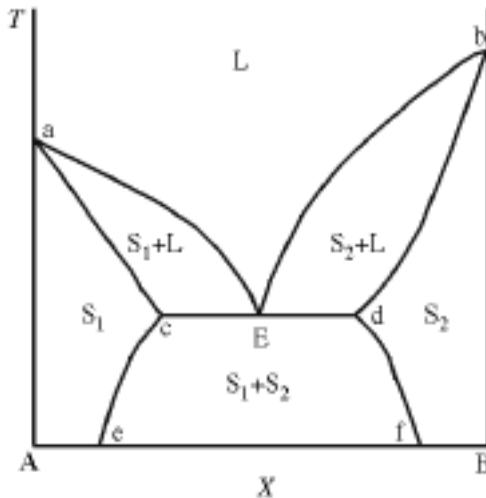


图 2-1 固态部分互溶二元体系的恒压 T-X 相图

## 2. 相图边界理论的几个基本公式、定理

对于恒压相图, 设  $R_1$  为相边界的维数,  $N$  为体系的组分数, 为两个或多个紧邻相区中不同相的总数, 应用 Gibbs 相律可得如下关系式:

$$R_1 = N - \quad + 1 \quad (2-1)$$

这就是所谓的对应关系定理, 即“紧邻相区中所包含的不同相的总数 与相边界维数之间有一一对应的关系”。此处,  $R_1$ ,  $N$  和 分别对应于相律中体系的自由度、独立组分数和相数。

由于相边界不同于边界, 因而相边界的维数  $R_1$  也不同于边界的维数  $R_1$ 。二者之间存在着一定的关系。如果设  $\max$  为紧邻相区中允许存在的最大相数,  $c$  为两个或多个紧邻相区中共同具有的相的总数, 则当两个紧邻相区间不存在  $\max + 1$  个相的共存区(或共存线)时,  $R_1$  和  $R_1$  具有如下关系:

$$R_1 = R_1 + c - 1 \quad (2-2)$$

如果两个紧邻相区间存在  $\max + 1$  个相的共存区, 则有

$$R_1 = R_1 + c \quad (2-3)$$

## 3. 相图边界理论的应用

根据上述边界论, 可以比较容易地推导出边界法则、Palatnik-Landau 的相区接触法则及其所适用和不适用的范围; 此外, 由上述边界论还可以得到许多重要推论。这些结论对于复杂相图的分析、预测、检验等是非常重要的。例如, 利用这套方法, 对于一个八元体系的水平截面图, 已知其中的十几个相区即可确定相应的相区边界及其余的二十几个未知相区中的相组合(赵慕愚, 1997)。赵慕愚(1988)曾经根据相图边界理论指出并纠正了不少文献相图中的错误。

---

赵慕愚, 相图的两种边界理论的比较, 第九届全国相图学术会议论文集, 中国物理学会相图专业委员会, 北京, 中国地质大学, 1997. 10. 21 ~ 23.

## 2.2 多体系相图的定量研究

### 2.2.1 稳定平衡相图

在对实际体系的研究中,人们常常需要对为数众多的可能构形作出惟一合理的选择.作为一种定性理论,多体系相图的拓扑构形理论本身无法解决这个问题.这一问题的最终解决还必须诉诸定量计算.

随着相关实验技术的不断前进,许多物质体系或过程的物理化学性质被较准确地测定出来,随之而来的是一系列比较准确一致的热力学数据库被建立起来.本世纪后半叶,计算机技术的发展为复杂体系的物理化学过程和性质的处理或计算提供了一个至关重要的物质条件,并使得复杂体系相图的定量研究成为可能.

早在本世纪初,Morey & Williamson(1918)、Morey(1957)就提出了分析多相平衡关系的一种比较有名的数学解析法,这就是所谓的 Gibbs 方法,其主要理论依据是 Gibbs-Duhem 定理和平衡移动规律.此法需要求解关于  $p$ ,  $T$ ,  $x$ ,  $\mu$  等变量的微商,运算过程复杂,对数学知识的要求较高.Rumble(1971)最先应用 Gibbs 方法于矿物岩石体系( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ )相平衡的热力学分析.随后, Spear et al. (1982; 1983; 1988; 1989)对此法的应用和发展作出了很大的贡献.

在 20 世纪中叶,平衡常数法被用到了复杂相图的计算方面.Brinkley (1947)首先根据这种方法提出了一个处理复杂体系化学平衡的通用算法.随后陆续有人对此法作过改进,形成了处理方式不同的若干种类型,反应进度法是其中比较常用的一种.

与此同时, Gibbs 自由能最小化原理在相图计算方面也获得了广泛的应用.White et al. (1958)根据“等温等压下达到平衡时体系的 Gibbs 自由能最小”的判据,首先提出了最小自由能法.此法的实质就是在质量守恒定律(及其它特定的附加条件)约束下用

Lagrange 乘因子法求解 Gibbs 自由能的极值条件. 这种算法由于具有通用性而一直是计算平衡组成最常用的算法之一. 后来, 在此法的基础上衍生出许多改进的形式, 如 Lagrange 乘因子法、RAND 法、二次规划法、Villars-Cruise-Smith 法 (VCS 法) (Villars, 1959; Cruise, 1964). 这些方法首先在化工、冶金、材料等学科领域获得了广泛的应用, 先后有人根据这些方法编写了一些比较通用的关于相图计算软件或成图软件(据许志宏、王乐珊, 1987). 后来这些方法又被推广到矿物学、岩石学、矿床学、地球化学等研究领域.

在矿物岩石多体系相图的计算机成图方面, Perkins, Brown & Berman (1986), Brown, Berman & Perkins (1988), Brown & Berman (1989) 做出了突出的贡献. 他们根据自己拟合得到的相互一致的热力学数据和自由能最小化原理, 提出了多体系相图的一套计算方法, 并开发了  $p$ - $T$ - $X$  和  $p$ - $T$ - $a$  相图的成图软件 Ge0-Cal. Holland et al. (1990; 1998) 在准确一致的矿物热力学数据库的建立及多体系相图的计算机成图方面做过卓有成效的研究, 并开发出了相应的成图软件 THERMOCAL (参见本书 7.7 节和 7.8 节).

殷辉安 (1992) 在前人 (Vielzeuf & Boivin, 1984; 程伟基等, 1988) 工作的基础上, 提出了更具普遍性的、严格的 Gibbs 自由能公式作为符号函数矩阵法 (我们将其简称为 SFM 法) 的理论依据, 使此法由定性描述发展到定量计算, 并使符号函数法的适用范围得到大大扩展. 殷辉安、韩文喜 (1996) 基于符号函数矩阵法的基本原理提出了多体系  $p$ - $T$ - $X$  相图计算机成图的一套完整算法和相应的成图软件, 并首次用郭其悌 (1979b) 的基本定理阐明了符号函数矩阵法判别多体系  $p$ - $T$ - $X$  相图中无变度点稳定性的理论依据. 胡家文、殷辉安等 (1997 ; 1998; 1999; 2000) 对此法作了进

---

胡家文, 殷辉安, 唐明林, 多体系相图计算机成图原理的优化, 第九届全国相图学术会议论文集, 中国物理学会相图专业委员会 (北京, 中国地质大学), 1997. 10. 21—23, pp. 111 ~ 112.

一步的扩展、简化和完善,使这一理论原则上可适用于任一复杂多体系的任意一种稳定平衡相图的计算机成图.

20 世纪 70 年代以来,优势区相图(Predominance Area Phase Diagram)的研究推动了成图理论的发展.目前,优势区裁决原理已发展到好几种(许志宏、王乐珊,1987),如:用逐点计算,点-点淘汰法;采用凸多边形原理,线性规划求解法;基于最小自由能原理的线淘汰法;联立方程求解法,压缩法,凸集法;等.其中,线淘汰法对无变度点稳定性的判断是通过反应平衡线在曲线交点处所形成的相角的位置和方向来实现的;此法的基本依据是相图中的一个简单的拓扑性质:在三相点处,由单变度曲线形成的每个夹角必小于  $180^\circ$  (事实上这是 Schreinemakers 法则的一个推论).在优势区相图的计算和成图方面,已有一些比较通用的程序报道.

### 2.2.2 非平衡定态相图(据王季陶等,1997 ;万永中等,1997 )

根据碳的平衡相图可知,在高压下金刚石比石墨稳定,石墨有转化为金刚石的倾向;在常压下石墨比金刚石更稳定,金刚石有转化为石墨的倾向.因此,在低压下石墨是稳定态,而在高压下金刚石是稳定态.人们通常由此认为,高温高压是石墨转变为金刚石的必要条件.

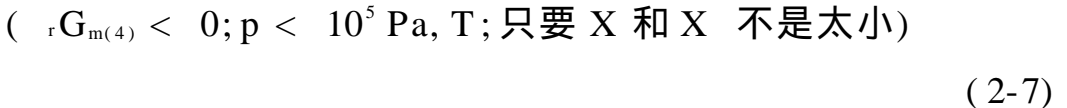
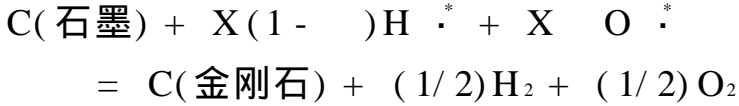
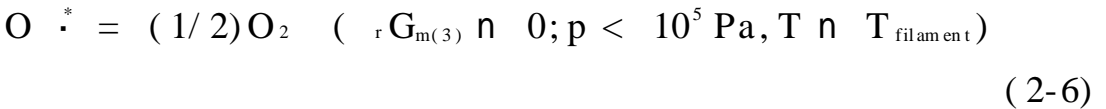
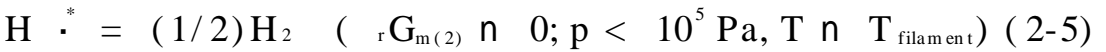
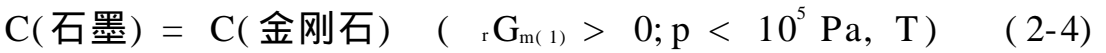
早在 20 世纪 60 年代,苏联科学家在低于 1 大气压的压力下首次合成金刚石薄膜,但在当时却被讥讽为“点金术”.至 80 年代,日本、美国的科学家一再作了证实,低压下合成金刚石才被广泛承认.低压合成金刚石起初是在碳-氢(C-H)体系中生长出来的,后来扩展到碳-氢-氧(C-H-O)和碳-氢-卤素(C-H-X)等体系.

与此同时,经典的热力学无法解释金刚石生长的同时石墨被蚀刻的现象,从而使低压金刚石气相生长相图的热力学研究一直处于争论状态.有人认为,上述现象只能用动力学来解释,最近还有人认为是热力学佯谬.低压金刚石的生长条件能否用热力学规律来进行解释,一直是理论和实验工作者所共同关注的一个重大

问题.

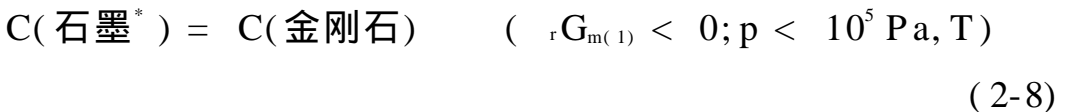
90年代初,王季陶等提出了非平衡(态)热力学耦合模型(最早称为化学泵模型),成功地用热力学解释了低压金刚石的生长机理和生长条件,从而为开创性的实验提供了优化条件的理论依据.在此基础上,王季陶等(1996; 1997)又提出了非平衡定态相图的概念及理论计算方法(据万永中、刘志杰、张卫、王季陶,1997).

实际上,低压下金刚石的生长过程是一个非平衡热力学耦合反应.在C-H-O体系中,石墨向金刚石转变的反应( $rG_m > 0$ )就是由原子氢和原子氧缔合反应( $rG_m < 0$ )的能量来推动的.以热丝法为例,其耦合反应方式可以下式表示:



其中,  $H \cdot^*$  为超平衡原子氢;  $O \cdot^*$  为超平衡原子氧;  $T_{\text{filament}}$  为热丝温度;  $X$  和  $X \alpha$  分别为超平衡原子氢和原子氧在总反应中的耦合系数;  $\alpha$  为氧的物质的量占氢和氧总物质的量的比值.

为简单起见,上式也可以进一步改为如下形式:



王季陶、万永中、刘志杰、张卫,非平衡定态相图及其计算原理——激活低压金刚石气相生长热力学.第九届全国相图学术会议论文集,中国物理学会相图专业委员会(北京,中国地质大学),1997.10,pp.17~19.

万永中、刘志杰、张卫、王季陶,非平衡定态相图在激活低压气相生长金刚石中的应用.第九届全国相图学术会议论文集(中国物理学会相图专业委员会,北京,1997.10.21~23).pp.4~6.

其中石墨\* 为被其它反应所释能量激活的石墨。

由 Prigogine(1945)提出的非平衡定态熵产生最小化原理可以推导出非平衡定态 Gibbs 自由能耗散的最小化属性. 如果把其它反应的自由能耗散结合在激活石墨的热力学数据中(用以代替普通石墨的热力学数据), 就可以用常规的 Gibbs 自由能最小化程序来计算非平衡定态相图, 所得相图在形式上仍然符合 Gibbs 相律. 据称, 王季陶等的预测结果与实验完全相符(详见王季陶及其合作者, 1995; 1997; 1999).

一般的非平衡体系中往往不存在固定的相态关系. 但对于非平衡定态体系来说, 体系的物相、状态不再随时间而变化, 因此, 物相与温度、压力及组分浓度之间也必然存在着某种固定的关系. 这种固定关系的图形表达形式就是“非平衡定态相图”, 它与经典的平衡相图的差别在于: 平衡相图是热力学平衡体系的相图, 非平衡定态相图则是非平衡定态体系的相图; 平衡体系没有宏观过程发生, 非平衡定态体系中存在稳定进行(不随时间而变)的宏观过程(相变、反应、组分在相间的转移等). 因此, 平衡相图可以看作非平衡定态相图的一个特例, 即宏观过程速率为 0 时的特例. 因此, 非平衡定态相图具有更广的含义, 可以看作是相图理论的一个重要进展(据王季陶等, 1997).

### 2.2.3 介稳平衡相图

在盐溶液的蒸发或加工过程中, 往往存在过饱和现象——介稳平衡. 在融浆结晶过程中, 介稳平衡现象更显得十分平常. 在介稳平衡下, 溶液的浓度曲线称为介稳界线或介稳平衡(曲线); 曲线对应的浓度即为过饱和溶液可以达到的最大浓度, 通常称为第二溶解度, 以区别于稳定平衡下的溶解度(金作美等, 1980).

介稳平衡现象的存在使体系的行为明显偏离稳定平衡相图所表达的情况. 在盐湖资源、海水资源、盐类加工等实际的化工过程操作中, 这就给人们溶液结晶路线的预测或工艺计算带来很大

的麻烦(金作美等, 1980). 在这种情况下, 介稳平衡相图(有时也称“太阳相图”)研究就显得十分重要.

就天然过程或实际的生产过程而言, 介稳平衡相图可以为盐类的结晶行为、盐类矿床的成因、盐矿的地质探索、盐湖地化学等方面的研究提供比稳定平衡相图更为实际有效的理论指导(金作美等, 1980). 为此, 国内外许多学者在实验及理论方面对介稳平衡相图开展过不少研究. 为了开发美国 Searles 盐湖, Teeple(1929)研究了五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  在 20 下的部分介稳相图. Harvie et al. (1984)用 Pitzer-Harvie-Weare 模型计算了该体系 25 下的部分介稳溶解度(据房春晖等, 1991). 为了开发利用中国青藏高原、内蒙古等地区的碱湖资源, 房春晖等(1991)用等温蒸发的方法研究了在 25 和  $\text{NaCl}$  饱和下的五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  的介稳平衡相图, 测定了平衡液相的几种物理化学性质(密度、粘度、折光率、电导率、pH 值和蒸汽压), 并由蒸汽压数据计算出了水活度和渗透系数, 用经验或半经验公式描述了溶液的密度、粘度、折光率, 用 Pitzer 方程对各盐析出时的溶度积进行了理论计算. 房春晖等(1993)用 Pitzer 方程对该体系的介稳相图作了对比计算, 计算中所用的溶度积和其它参数分别取自 Harvie et al. (1984)的文献值和介稳平衡实验数据. 结果表明, 前者偏离实验值, 而后者与实验值相吻合.

考虑到具有重要意义的海水型五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  在 25 下的介稳平衡相图研究很不完整, 金作美等(1980)用等温蒸发的方法对它作了比较全面、系统的实验研究, 其结果与 Van't Hoff 的稳定平衡相图区别较大. 宋彭生(1984)对海水体系的介稳相图作过系统的研究(据房春晖等, 1993).

# 第 3 章 多元多相体系相平衡 的表达与计算

## 3.1 多元多相体系相平衡关系的表达

### 3.1.1 解析表达(Gibbs 法)

如前所述(2.2.1节),多相平衡关系解析表达法的主要理论依据是 Gibbs-Duhem 定理和平衡移动规律,因此,这种方法亦称为 Gibbs 方法(Spear et al., 1982; Spear, 1988; 1989).此法的特点是:需要求解关于  $p, T, x, \mu$  等变量的微商,运算过程复杂,对数学知识的要求较高.其优点是:可以同时明白地解析表达强度变量对体系相关系的影响,不会受相图“空间”维数的限制.在这方面,Morey & Williamson(1918)和 Morey(1957)曾做过出色的工作.后来,Rumble(1971)、Grew(1980)、Spear(1982; 1983; 1988; 1989)等成功地将解析法应用于矿物、岩石体系多相平衡关系的热力学分析,并对此法的发展作出了很大的贡献.这种方法对于变质作用物理化学条件的求解,以及对各种矿物、岩石相图的理论计算,具有非常重要的意义.现在,这种方法已受到岩石学界的普遍重视.

一般而言,多相平衡关系的解析表达法主要包括以下步骤(Spear et al., 1982):

(1) 选择适当的体系组分,如  $MgO, FeO, Al_2O_3$  等,用以描述体系的化学成份变化;

(2) 选择适当的相组分,如  $Fe_2SiO_4, Mg_2SiO_4, MgSiO_3$  等,用以描述体系中固溶体相的化学成份变化;

(3) 给出每个相的 Gibbs-Duhem 方程:

$$\sum_{B \in B, k} \nu_{B, k} d\mu_{B, k} - V_{m, k} dp + S_{m, k} dT = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (3-1)$$

(4) 给出一组线性独立的多相平衡条件;

$$\mu_{B, 1} = \mu_{B, 2} = \dots = \mu_{B, n} \quad (3-2)$$

或

$$d\mu_{B, 1} = d\mu_{B, 2} = \dots = d\mu_{B, n} \quad (3-3)$$

(5) 引入所要研究的偏微分变量, 如  $\{ \mu(\text{H}_2\text{O}) / X_{\text{Fs}}^{P_x} \}_{p, T}$ ,  $\{ p / X_{\text{Fs}}^{P_x} \}_T$  等. 同时, 要引入相应数目的、与这些变量相关的微分方程, 从而使体系的自由度保持不变.

在特定条件下求解各个偏微分, 或对这些偏微分进行积分, 得到相应矿物组合的平衡  $p$ - $T$ ,  $p$ - $X_B$ ,  $T$ - $X_B$ ,  $\mu$ - $X_B$  等曲线(具体方法可参见: Spear et al., 1982; 殷辉安, 1988).

### 3. 1. 2 图示法

#### 1. 矩阵投影分析法

在矿物学和岩石学中, 通常将空间上聚集在一起的矿物称为矿物组合. 同一成因、同一成矿期(或成矿阶段)的矿物组合称为矿物共生组合, 它应具有热力学平衡的特点. 在实际的地质工作中常常需要确定矿物的共生组合. 在同一空间中, 可能会有多次成矿作用先后重叠, 从而使矿物组合变得非常复杂. 因此, 要准确地分析或确定出矿物共生组合, 并对它作出合理的推断或解释, 并不是一件容易的事情.

在许多地质文献中, 矿物共生组合与体系化学成分之间的关系通常用矿物共生图解来表示; 而矿物共生组合与体系所处的物理化学条件之间的关系则用 Schreinemakers 线锥来表示. 矿物共生图解实际上是一种组分表示方法, 用来表示特定物理化学条件下岩石中的矿物共生组合与原岩化学成分之间的关系. 一般选择三个惰性(即完全不活动)组分作为端元组分, 在三角形图内表示

出各矿物的组成点或组成区以及各相关矿物的共生关系. 在变质岩石学研究中, 比较常用的共生图解有: Eskola(1915)的 ACF 和 A'KF 图解、Thmpson(1957)的 AFM 投影图、以及 CFM 图解等.

当组分数大于 3 时, 矿物的组成及其复杂的共存关系就不能再用通常的二维图形来表示了. 此时, 要用图形来形象化地表示矿物的组成及其共存关系, 需借助投影分析来减少矿物“组成空间”的维数. 投影相图所表达的是一定的物理化学条件下矿物间的平衡共存关系.

Greenwood(1975)对 AFM 投影法做了卓有成效的发展. Greenwood 认为, 关于矿物共生关系的一种“合法”(即正确)的表示方法应该满足热力学第一、第二定律; 具体而言,“体系的平衡态与压力、温度和表示在图中的各组分的比例间呈单值函数关系. 如果所研究的图是投影图, 则投影相或投影组分须以纯相存在, 或者它的化学势在该图的任何一部分都是个定值”. Greenwood 矿物共生关系的矩阵投影分析方法据称可适用于任何体系, 不受组分数的限制; 只要体系中存在化学势不变的相, 该法即可应用. 考虑到任何一个特定的矿物岩石体系都可以采用不同的组分来表示, 因而, 对于同一体系, 可以选择不同的组分, 从不同的角度对矿物组分进行投影分析. 这样, 人们就可以从不角度来分析或表示体系中矿物间的共生关系.

殷辉安(1988)曾就 Greenwood 的矩阵投影方法做过较详细的介绍. 李心清(1991)、殷辉安、闻格(1994)曾将 Greenwood 的矩阵投影分析应用于实际地质体系矿物共生分析.

在各种投影分析中, 如何处理矿物中的一些含量不大的“杂质”组分(或称“额外”组分)是一个令人感到非常棘手的问题. 在这方面, Spear(1988)的处理方法是值得借鉴的.

## 2. Schreinemakers 几何分析法

Schreinemakers 的几何分析法也叫 Schreinemakers 方法, 它是研究多相平衡关系的一种图示理论, 现已成为研究矿物、岩石体

系相平衡关系的一种强有力的理论工具(E-an Zen, 1966a). 它主要研究多元体系二维相图的拓扑性质, 并由此发现了这种拓扑性质与多元体系的化学成分图解的一一对应关系(郭其悌, 1984). 根据这种对应关系, 很容易由体系各相的化学成分图解得到相图上无变度点、单变度曲线和双变度区域之间的几何关系. 显然, 这对于相图与相平衡研究具有非常重要的理论意义.

这里所谓的化学成分图解(Chemography)实际上就是体系中各相化学组成的图形表达形式. 对于单元体系, 一个点已足以表体系中全部相的组成. 对于二元体系, 可以在一条线段上用两个独立组分表达体系中全部相的化学组成. 这样的线段就叫做化学成分图解轴. 对于三元体系, 可以用类似于组成相图的方法, 以一个三角形来表达体系各相的化学组成, 等等.

Schreinemakers 从自由能曲面、相平衡和化学平衡的基本性质出发, 得到了相图中有关点、线、区、相组合、化学成分图解的许多定律或推论. 在此之后, 许多学者又对此法进行了大量卓有成效的研究, 从而使 Schreinemakers 方法发展成为一个比较系统、深入的理论体系. 鉴于本书第一章已对此作过介绍, 这里不再重复.

## 3.2 矿物及相关物质的热力学数据

### 3.2.1 获取热力学数据的方法

热力学数据的获取方法与物质的组成、结构、性质等因素具有密切的关系. 就矿物及无机物热力学数据而言, 其获取方法可归纳为如下几种情况(据殷辉安, 1993b):

#### (1) 以量热测定和相平衡实验为主

迄今为止, 物质的热力学数据手册或数据库、数据表中的数据多采用量热法和相平衡实验获得, 特别是量热法. 需要特别指出的是, 量热法系就纯物质进行测量, 因而对数据间的热力学一致性无法作相应考察. 与量热法比, 相平衡实验法有诸多优点: 可使

数据间的热力学一致性得到保证；不必考虑残余构形熵的校正；对仪器精度的要求不像精密量热那样苛刻；量热法很难测准固溶体的  $_{mix}G_m$ 、 $_{mix}H_m$ 、 $_{mix}S_m$  等, 这些数据通常是从相平衡实验数据来推求；所得数据精度比量热法高. 特别值得强调的是, 量热测定结果(主要指低温溶解量热结果)的不确定度较大, 不能满足比较准确的相平衡计算的需要.

目前, 实验过程趋于自动化, 如实验条件的自动控制、数据的自动采集等. 另外, 测定方法也趋于多元化, 这就为数据精度的改善和准确度的提高提供了保证.

### (2) 超高温、超高压研究取得了较大的突破和进展

关于地幔和地核的超高温、超高压相平衡研究使高温高压下的热力学性质研究取得了进展, 从而使矿物的高压热力学性质可根据振动光谱数据作出准确计算, 为关于地球内部构造的理论模型的建立提供了关键数据.

### (3) 硅酸盐熔体的热力学性质研究颇受关注

关于熔体的热力学性质, 由于实验测定上的困难, 过去一直是以成分相近的玻璃体的相应性质来代替. 最近一二十年来, 情况已大为改观, 在熔浆热容、偏摩尔体积、生成熵、生成焓、熔融熵变、熔浆混合性质等方面已经取得一些进展(Berman & Brown, 1987). 为了了解温度和组成对融体的构形性质(构形热容、构形熵)的影响, 以获得相应玻璃体和液体的热容, Richet et al. (1990) 在 800 K 到 1800 K 温度条件下, 对属于  $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  融体体系的 20 种液态样品进行了量热(指 Drop-calorimetry)和粘度测定.

### (4) 理论估算方法在近年来颇受重视

目前, 关于矿物生成焓的理论估算仍是个薄弱环节. 文献中已报道了若干种理论计算方法, 但这些方法在数据的热力学一致性、对数据间相关性的处理、误差的传递和估计、计算过程的繁简、难易等方面仍然不同程度地存在一些问题, 需要进一步地进行改进

或完善.

### 3.2.2 热力学数据的一致性

在化学反应的热力学平衡实验研究中,人们可以根据获得的实验提取参与反应的某些物质的未知热力学性质.在这类研究中,人们常会遇到这样一个问题:这些实验数据之间具有热力学一致性吗?已知的热力学数据之间以及这些数据与实验数据之间具有热力学一致性吗?也就是说,反应所涉及的各种物质的热力学数据之间的关系能完全满足热力学基本原理或公式的要求吗?

严格说来,只有通过具有热力学一致性的数据衍生出来的物质的热力学数据才可能是热力学上可信、可靠的数据.关于实验数据的热力学一致性问题, Skippen & Carmichael(1977)曾作过较确切的讨论.

化学反应热力学平衡实验数据一致性的常用判据主要有:  
 $rG_m$ (Gordon, 1973); Gibbs-Duhem 方程(陈斐等, 1989);  
Schreinemakers' Rule (James, 1978);  $\ln K$  (平衡常数)  
(Chatterjee & Johannes, 1974); Clapeyron 方程(Helgeson et al., 1978); 等等.下面以实验岩石学研究中广泛采用的“逆转实验”(Reversed Experiments, REP)所获取的数据的处理为例,说明如何利用  $rG_m$  判据来进行判别.

#### 1. “逆转实验”数据的特点

目前,在矿物、岩石体系实验相平衡研究中普遍采用所谓的反应方向“逆转实验”REP技术.REP数据实际上是正、逆反应的方向可以从实验上判明的极限条件,它具有如下特点:

(1) 数据本身是一个数值区间(brackets),一般为  $p, T$  区间,区间端值可以明确地测定.在区间端值对应的反应条件下,反应方向相反;在区间内各点相应的反应条件下,反应方向无法在实验上肯定.

(2) 对于每一 bracket 数据的端点而言,都有  $rG_m > 0$  或

$rG_m < 0$ , 而不是  $rG_m = 0$  ( $p = \text{const.}; T = \text{const.}$ ).

(3) brackets 数据的中值点一般并不对应于平衡点 ( $rG_m = 0$ ).

## 2. 由 REP 数据导出矿物热力学数据的困难所在

REP 数据虽然比较准确, 但要由它导出准确、一致的热力学参数却非易事, 其主要困难在于:

(1) 数据处理过程应彻底反映 REP 数据的上述特点.

(2) 平衡热力学量的计算. 由于只知道反应平衡存在的条件范围, 而不知其具体位置, 因此, 必须由非平衡条件下的 REP 数据寻求平衡条件下的热力学量, 进而求出反应的标准热力学性质变化的准确值, 在此基础上才能得到矿物的热力学性质. 可以说, 这是最为困难的一点.

(3) 数据间的相关性问题. 实验相平衡法可以精确地导出矿物反应的热力学参数, 但不一定能导出单个矿物相应的热力学参数的准确值, 这种准确性还要取决于除未知矿物以外的所有各相的热力学性质的误差. 换言之, 各矿物热力学性质的误差之间存在相关性(尤其是当引用量热数据作为已知相的热力学性质时更是如此). 对同一化学体系中有关的几个反应同时进行处理是降低这种相关性的一种有效办法. 即便如此, 若某个已知相的热力学数据存在较大误差, 则这种误差必然会传递给由它导出的所有相的热力学数据.

(4) 误差估计问题. 要严格地讨论由 REP 数据所导出的热力学数据的误差是很困难的, 有时甚至是不可能的. 虽然如此, 仍有不少学者试图探讨实验相平衡法推导热力学参数所产生的误差及误差传递问题(据殷辉安, 1993b).

## 3. REP 数据处理现状

虽然 REP 数据的中值点往往并非就是平衡条件, 但它显然不可能偏离平衡条件太远, 因而它是平衡条件的一种很好的近似. 如果假定成对的 REP 数据的中值点为平衡条件, 由这些平衡条件就

可以得到一个平衡方程组. 这显然是比较容易想到、也比较容易实现的一种处理 REP 数据的方法. 如果方程组中只含一个未知量, 各个方程可以分别单独求解; 如果含有两个未知量, 可以将方程每两个一组分别解出, 或用最小二乘法一次解出. Zen (1972b)、Thompson (1975)、Chatterjee (1975) 所用方法正是此类 (Greenwood, 1977).

到目前为止, 关于由 REP 数据提取矿物热力学数据的问题, 文献中已报道过多种处理方法. 这些方法大体上可以归纳为逐点求算法、回归分析法和线性规划法这么几类, 考虑到逐点求算法不能保证数据的热力学一致性, 此处对其不再介绍. 关于后两种方法, 比较有代表性的有: Powell & Holland (1985)、Holland & Powell (1985, 1990, 1998) 所提出的最小二乘法 (LS)、Cohen & Stein (1974) 的线性规划法、Berman (1986; 1988) 线性规划/数学规划法 (LIP/MAP) 等. 这两类方法都十分注重数据间的热力学一致性, 同时也注意到数据间的相关性, 并力图使方法的有效性趋于完备; 但所得热力学数据的误差问题还未得到妥善解决.

Gordon (1973) 首次将线性规划法用来处理 REP 数据. 只要相应于约束条件的这些数据在热力学上是彼此一致的, 就可以由不等式 (3-4) 得到可行解的范围——具有一致性的凸集. 原始的 REP 数据——brackets 的宽度越窄, 则凸集的范围就越小. 至此, 剩下的问题就是如何从凸集 (无穷多组可行解) 中求出一组最优解. Hardley (1961)、Gass (1969)、Harbaugh & Bonham-Carter (1970) 都对线性规划法作了详细的介绍.

Berman (1983) 吸取了回归法的优点, 采用与热物理数据吻合的最小二乘法对非线性目标函数作最优化处理, 此即所谓的数学规划法. Berman (1983; 1988) 据此建立了  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中 67 种矿物及相关物质的热力学数据库.

Powell & Holland (1985)、Holland & Powell (1985, 1990,

1998) 则在传统回归法的基础上吸取了线性规划法的优点, 对 REP 数据进行叠加(cumulative) 处理, 导出反应的焓变, 进而运用加权最小二乘法导出矿物的生成焓. 他们用这一方法建立了  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$  体系 123 种矿物的热力学数据库.

以上两套数据库中的数据基本吻合, 只有少数例外.

LS 和 LIP/MAP 实际上各有优缺点, 相应两派学者间曾有过比较激烈的争论. 争论的焦点主要是两种方法的热力学有效性.

LIP/MAP 的主要优点是: 反映了 REP 数据的前述两个特点; 可提供一组能保证同所有实验数据一致的结果; 可将关于热力学量的任何约束条件(如量热数据和相平衡数据, 线性的(LIP) 或非线性的(MAP) 约束条件) 一起处理; 考察热力学数据时, 可以涉及额外的热力学假设; 可以明确地(但却是保守地) 考虑实验数据的不确定度. 此法的主要缺点是: 在边界条件方面未能满足严格意义上的线性或非线性规划要求, 由凸集求最优解的目标函数表达式在很大程度上取决于研究者的经验而不是严格的热力学原理.

LS 的主要优点: 在统计学和数学上有较充分的依据; 能给出结果的不确定度; 对 REP 数据的叠加处理在保证数据的热力学一致性方面具有与线性规划法类似的优点. 其主要缺点是: 在由凸集求最优解的过程中, 对权重系数的选取具经验性, 缺乏热力学原理的进一步运用.

鉴于上述认识, 殷辉安等(1991; 1992a; 1992b; 1993a; 1993b) 根据 REP 数据的本质特点提出了在反应平衡条件约束下求解端元矿物反应焓变的一种新方法——二分扫描法 (INS 法). 该法求  $rH_m^0(T_0)$  所用的热力学约束条件为

$$rG_m(p, T) = rH_m^0(T_0) + rG_m^*(p, T) < 0 \text{ (或 } > 0)$$

(3-4)

$${}_rG_m^*(p^{Eq}, T^{Eq}) = 0 \quad (3-5)$$

一般而言,  ${}_rG_m^*(p, T)$  项包括(3-7)式右端除第一项以外的所有各项和(3-6)式右端除第一项以外的所有各项. 该法的主要运算步骤是: 在给定的范围内让  ${}_rH_m^0(T_0)$  递变(即“扫描”), 对每一给定的  ${}_rH_m^0(T_0)$ , 代入上述关系, 并将逆转实验得到的 brackets 数据不断二分, 最后导出反应的  ${}_rH_m^0(T_0)$ . 整个数据处理过程自始至终遵循(3-4)式, 最终结果趋于(3-5)式, 因而该法具有较为充分的热力学有效性. 同时该法的理论模型比较简单, 运算也比较简便. 就所考查的 58 个端元矿物而言, 结果与 Holland & Powell(1990)用 LS 法得到的结果是吻合的. 运算中, 流体相  $H_2O$  和  $CO_2$  的逸度采用 Holland & Powell(1990)的逸度公式  $RT \ln f = a + bT + cT^2$  进行计算.

### 3.2.3 热力学数据源(库)

热力学数据的准确度对于计算结果的影响是不言而喻的. 因此, 国内外许多学者, 无论是实验工作者还是理论工作者, 都非常重视热力学数据(特别是具有一致性的热力学数据)的提取、搜集、整理和评价工作.

就作者所知, 国外已有不少与矿物、岩石、地质流体体系有关的, 若干比较权威、系统、完整的热力学数据表或手册相继出版或发表, 如 Helgeson et al. (1978; 1998)、Robie et al. (1979; 1995)、Chase et al. (1974)、Berman (1983; 1985; 1988)、Holland & Powell(1990; 1998)、Gottschalk (1997)、俄罗斯科学院的数据库 IVTANTHERMO 90 Database (CODATA/NEWSLETTER, 1992), 等等. 其中数据库 IVTANTHERMO 90 Database 包括 85 种元素、2300 种化合物(以固态、液态、气态形式存在的氧化物、硫化物、卤化物、氢氧化物、碳化物、盐类等)的内洽的(即一致的)热力学性质, 而且它覆盖的温度范围很宽. 不过, 就很多矿物、溶液中的离子、熔浆组分而言, 数据仍然缺乏或不全. 国内的类似出版物

则较少,且对数据的一致性重视不够.

### 3.3 相图的热力学计算模型

#### 3.3.1 相图热力学计算的基本关系式

在相图的有关热力学计算中,特别是在专门的相图计算软件中,一个好的热力学计算模型应该是一个具有广泛适用性的通用模型.也就是说,其计算的总体思路不应随体系中物质相态或过程的差异而发生改变.但是,体系中各相态或所发生的过程的热力学性质之间存在的巨大差异,给通用热力学计算模型的设计带来一定的难度.在这方面,已有一些人进行过比较成功的尝试.如,Perkins, Brown & Berman (1986)、Brown, Berman & Perkins (1988)、Brown & Berman(1989)提出了一种结构化的通用热力学计算模型.在该模型中,单个相态或物种的 Gibbs 自由能被表达成若干项,每一项的计算则分别独立进行.由于他们所用的算法是 Gibbs 自由能最小化方法,其直接比较对象是单个相态或物种的 Gibbs 自由能,因此,使用这种模型是非常合适的一种选择.如欲通过相平衡或化学平衡条件方程来计算单变度曲线,则这种模型就不很合适了.因为这种曲线计算方法是通过产物相组合和生成物相组合总自由能的相对大小来确定平衡条件的.

为此,本书作者将这种结构化模型的直接计算对象,由单个相态或物种的热力学函数改为各个反应的热力学函数,反应的总 Gibbs 自由能表达式中的每一项均由一个独立的子程序来完成.而总 Gibbs 自由能的计算则通过相应子程序的调用来完成.由于反应总 Gibbs 自由能与单个相态或物种的计算量非常相近,因此,这种算法的运算量比 Gibbs 自由能最小化方法要小许多.而且,反应的相数越多,这种算法的简洁性就越明显.

关于固相的热容和体积的计算以及 相变、无序过程的热容和体积变化的计算,本书作者采用的是 Berman(1988)的公式.作

者所用的反应总 Gibbs 自由能的通用算式如下：即对于任意“反应”过程  $0 = \sum_B \nu_B B$ ，在不改变各反应物质比例的条件下按所书写的反应式进行，当反应进度为 1 mol 时，

$$\begin{aligned} rG_m = & rG_m(\text{Base}) + rG_m(\text{First-order Transition}) \\ & + rG_m(\text{Transition}) \\ & + rG_m(\text{Disordering}) + rG_m(\text{Fluid}) \\ & + rG_m^{\text{Ex}}(\text{Solid Solution}) \\ & + rG_m^{\text{Ex}}(\text{Electrolyte}) \end{aligned} \quad (3-6)$$

其中， $rG_m(\text{Base})$  为反应的 Gibbs 自由能变  $rG_m$  的基本项，即没有相变的纯固相和标准状况下的纯流体相对  $rG_m$  的贡献； $rG_m(\text{Fluid})$  为任意条件下的分子流体相各组分和标准状况下的各种纯的分子流体组分对  $rG_m$  的贡献值之差； $rG_m^{\text{Ex}}(\text{Solid Solution})$  和  $rG_m^{\text{Ex}}(\text{Electrolyte})$  分别为熔体相、固溶体相和电解质溶液中各物种相对于纯固相的超额 Gibbs 自由能变化； $rG_m(\text{First-order Transition})$ 、 $rG_m(\text{Transition})$  及  $rG_m(\text{Disordering})$  分别为一级相变、相变和无序过程对  $rG_m$  的贡献。

下面分别对(3-6)式中各项的计算方法作一般性的简单介绍。在此，忽略压力对熵的影响。

(1) (3-6) 式中第一项

$$\begin{aligned} rG_m(\text{Base}) = & rH_m(\text{Pure Solid \& Fluid}, p^0, T) \\ & - T rS_m(\text{Pure Solid \& Fluid}, p^0, T_r) \\ & + \int_{T_r}^T rC_{p,m}(\text{Pure Solid \& Fluid}, p^0, T) dT \\ & - T \int_{T_r}^T rC_{p,m}(\text{Pure Solid \& Fluid}, p^0, T) dT / T \\ & + \int_{p^0}^p rV_m(\text{Pure Solid}, p, T) dp \end{aligned} \quad (3-7)$$

式中， $p^0$  为标准压力， $T_r$  为参考态温度(下同)。

很容易看出, (3-7)式完全可以不涉及  $\int_{p^0}^p [ \quad_r V_m(\text{Pure Solid}, p, T) / T ]_p dp$  的有关计算, 因此, 此式是一种比较简洁的算法.

(2) (3-6) 式中第二三四项

$$\begin{aligned} {}_r G_m(q, p, T) = & \quad_r H_m(q, p^0, T_r) - T \quad_r S_m(q, p^0, T_r) \\ & + \int_{T_r}^T \quad_r C_{p,m}(q, p^0, T) dT \\ & - T \int_{T_r}^T \quad_r C_{p,m}(q, p^0, T) dT / T \\ & + \int_{p^0}^p \quad_r V_m(q, p, T) dp \end{aligned} \quad (3-8)$$

式中

$q = \text{First-order Transition, Transition, Disordering}$

与(3-7)式相似, (3-8)式完全可以不涉及  $\int_{p^0}^p [ \quad_r V_m(q, p, T) / T ]_p dp$  的有关计算, 因而是一种比较简洁的算法.

(3) (3-6) 式中第五项

$$\begin{aligned} {}_r G_m(\text{Fluid}) = & \int_{p^0}^p \quad_r V_m(\text{Fluid}, p, T, X) dp \\ = & \int_j \quad_j RT \ln f(\text{Fluid- } j, p, T, X) \end{aligned} \quad (3-9)$$

$$\begin{aligned} \ln f(\text{Fluid- } j, p, T, X) = & \ln f(\text{Fluid- } j, p, T) \\ & + \ln X_j(\text{Fluid- } j, p, T, X) \\ & + \ln (\text{Fluid- } j, p, T, X) \\ = & \ln(p X_j / p^0) + \ln (\text{Fluid- } j, p, T, X) \end{aligned} \quad (3-10)$$

其中

$$\begin{aligned} \ln (\text{Fluid- } j, p, T, X) = & \ln (\text{Pure Fluid- } j, p, T) \\ & + \ln (\text{Fluid- } j, p, T, X) \end{aligned} \quad (3-11)$$

$X$  为体系中的多组分混合流体相的组成;  $(\text{Fluid- } j, p, T, X)$  和  $(\text{Fluid- } j, p, T)$  分别为流体组分  $j$  在温度为  $T$ 、压力为  $p$  时混合态(组成为  $X$ )和纯态的逸度系数;  $(\text{Fluid- } j, p, T, X)$  为流体组分

j 在温度为 T、压力为 p、组成为 X 时的活度系数.

(4) (3-6) 式中第六七项

$${}_rG_m^{\text{Ex}}(\text{Solid Solution}) = RT \sum_i \ln a_i \quad (3-12)$$

$${}_rG_m^{\text{Ex}}(\text{Electrolyte}) = RT \sum_i \ln a_i \quad (3-13)$$

(i 为固溶体或电解质溶液组分)

### 3.3.2 几种常见相态的热力学函数的计算

#### 1. 纯固相热力学函数的计算

纯固相对反应  ${}_rG_m$  的贡献可由纯固相对反应  ${}_rH_m$  和  ${}_rS_m$  的贡献来计算:

$$\begin{aligned} {}_rG_m(\text{Pure Solid}) = & {}_rH_m(\text{Pure Solid}, p^0, T_r) \\ & - T {}_rS_m(\text{Pure Solid}, p^0, T_r) \\ & + \int_{T_r}^T {}_rC_{p,m}(\text{Pure Solid}, p^0, T) dT \\ & - T \int_{T_r}^T {}_rC_{p,m}(\text{Pure Solid}, p^0, T) dT/T \\ & + \int_{p^0}^p {}_rV_m(\text{Pure Solid}, p, T) dp \end{aligned} \quad (3-14)$$

很明显, (3-14) 式中的第 3, 4 两个积分项的计算需要知道热容与温度的关系式, 最后一个积分项的计算要知道体积与温度、压力的关系式即固体的状态方程. 这两个关系式是许多变温、变压过程热力学计算的基础.

#### (1) 热容积分项的计算

总体而言, 热容与温度的关系是比较复杂的, 在不同的温区,  $C_p$ -T 曲线具有不同的形状. 一般地, 当没有相变发生时,  $C_p$ -T 曲线是连续、光滑的, 但在相变点处, 曲线或其斜率会发生突变. 如在一级相变点, 曲线会出现不连续; 在二级相变点, 曲线的斜率会出现不连续. 这就给理论计算带来了不便. 虽然, 已有一些关于  $C_p$ -T

关系的理论公式,如著名的 Debye-Einstein 热容公式,但这些公式的适用范围一般都比较有限,不能满足实际应用特别是工程计算的需要.因为实际计算中需要的往往是比较简单的、特别是在极高温度和极低温度下都能适用的方程.

长期以来,人们在作纯理论研究的同时,一直未放弃对半经验热容方程的研究.到目前为止,已有不少比较简洁、有效的半经验方程见诸文献报道. Maier-Kelly 热容公式可能是物理、化学、地质、工程等领域中最为常用的热容公式:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (3-15)$$

但地质热力学计算中所涉及的温度范围一般都比较宽,因此,高温条件下的热容公式是最受欢迎的.近些年来,人们已提出了不少适于地质热力学条件的经验或半经验热容公式,如:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-1/2} + eT^2$$

(Haas & Fisher, 1976; Robie et al., 1978) (3-16)

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-1/2} + fT^{-1}$$

(Berman & Brown, 1983) (3-17)

$$C_p = k_0 + k_1T^{-1/2} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}$$

(Berman & Brown, 1985) (3-18)

$$C_p = 3R_n(1 + k_1T^{-1} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}) + (A + BT) + C_p$$

(Fei & Saxena, 1987) (3-19)

$$C_p = k_0 + k_1T^{-1/2} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3} + k_4T^{-1} + k_5T + k_6T^2$$

(Berman & Brown, 1987) (3-20)

$$C_p = k_0 + k_1T^{-1/2} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3} + k_4T + k_5T^{-1}$$

(Berman, 1988) (3-21)

$$C_p = k_0 + k_1T^{-1} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3} + k_n \ln T$$

(Richet & Fiquet, 1991) (3-22)

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-1/2} + eT^2 + A(1 - T/T_f)^{-a}$$

(Richet et al., 1994) (3-23)

$$C_p = A + BT + CT^{-1/2} + DT^{-2} \quad (\text{Navrotsky, 1995}) \quad (3-24)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^3 + fT^{-1/2} + gT^{-1} \quad (\text{Saxena et al., 1999}) \quad (3-25)$$

若采用 Berman(1988)的热容公式,则(3-14)式中与热容有关的积分项为:

$$\begin{aligned} & \int_{T_r}^T C_{p,m}(\text{Pure Solid}, p^0, T) dT \\ &= k_0(T - T_r) + 2 k_1(T^{1/2} - T_r^{1/2}) \\ & \quad - k_2(T^{-1} - T_r^{-1}) - (1/2) k_3(T^{-2} - T_r^{-2}) \\ & \quad + (1/2) k_4(T^2 - T_r^2) + k_5(\ln T - \ln T_r) \quad (3-26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int_{T_r}^T C_{p,m}(\text{Pure Solid}, p^0, T) / T dT \\ &= k_0(\ln T - \ln T_r) - 2 k_1(T^{-1/2} - T_r^{-1/2}) \\ & \quad - (1/2) k_2(T^{-2} - T_r^{-2}) \\ & \quad - (1/3) k_3(T^{-3} - T_r^{-3}) + k_4(T - T_r) \\ & \quad - k_5(T^{-1} - T_r^{-1}) \quad (3-27) \end{aligned}$$

## (2) 体积积分项的计算

固体的 p-V-T 关系或状态方程是进行与固体体积有关的微、积分运算的前提.通常,这种关系或方程总可以表达为等压热膨胀系数 和等温压缩系数 的函数,因而, 的重要意义就不言而喻了.

$$= [ V/ T ]_p / V \quad (3-28)$$

$$= - [ V/ p ]_T / V \quad (3-29)$$

对固体物质而言, 和 都随温度的升高而略微增大,随压力的增大而略为减小.但是,对许多矿物而言,仅有标准状态( $p = p^0, T = 298.15 \text{ K}$ )下的 , 值,因而在计算体积积分项时不得不假设 , 为常数.在这种假设下,根据 , 的定义式可得到:

$$V_s(p, T) = V_s(p^0, T_r) \exp[(T - T_r) - (p - p^0)] \quad (3-30)$$

考虑到固体物质的  $\alpha$  的值都很小(对大多数硅酸盐矿物而言, 其  $\alpha$  值一般在  $\alpha \times 10^{-5} \sim 4\alpha \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  数量级,  $\beta$  值一般在  $0.5 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  数量级, 故  $(T - T_r) - (p - p^0)$  的值也就很小, 利用  $\exp(X) \approx 1 + X$  关系, 可将上式近似地展开为一种便于数学处理的形式:

$$V_s(p, T) = V_s(p^0, T_r) [1 + (T - T_r) - (p - p^0)] \quad (3-31)$$

由于实验工作者的不懈努力, 已积累了不少矿物较多的  $p$ - $V$ - $T$  数据. 在这种情况下, 人们将这些数据拟合为比较精确而又简洁的经验或半经验方程. Berman(1988) 根据大量实验数据拟合得到的经验方程即是一例:

$$\begin{aligned} V_m(\text{Pure Solid}, p, T) \\ = V_m(p^0, T_r) [1 + v_1(p - p^0) + v_2(p - p^0)^2 \\ + v_3(T - T_r) + v_4(T - T_r)^2] \end{aligned} \quad (3-32)$$

由这一方程可得:

$$\begin{aligned} \int_{p^0}^p \int_{T_r}^T V_m(\text{Pure Solid}, p, T) dp = \int_{p^0}^p \int_{T_r}^T V_m(p, T) dp \\ = \int_{p^0}^p V_m(p^0, T_r) \{1 + (1/2) v_1(p - p^0)^2 \\ + (1/3) v_2(p - p^0)^3 + [v_3(T - T_r) \\ + v_4(T - T_r)^2](p - p^0)\} \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\begin{aligned} [ \int_{T_r}^T V_m(\text{Pure Solid}, p, T) / T ]_p \\ = V_m(p^0, T_r) [1 + v_3 + 2v_4(T - T_r)] \end{aligned} \quad (3-34)$$

$$\begin{aligned} \int_{p^0}^p [ \int_{T_r}^T V_m(\text{Pure Solid}, p, T) / T ]_p dp \\ = \int_{p^0}^p V_m(\text{Pure Solid}, p^0, T_r) \\ \cdot [1 + v_3 + 2v_4(T - T_r)] (p - p^0) \end{aligned} \quad (3-35)$$

## 2. 电解质溶液热力学函数的计算

长期以来,电解质溶液热力学性质的计算、模拟或预测,一直是理论物理化学界的一个比较活跃的研究领域.在电解质溶液理论发展的早期,比较著名的理论主要有:Brønsted(1922)提出、Guggenheim(1935)加以完善的特殊相互作用模型;Debye-Hückel(1923)在统计力学基础上提出的离子互吸理论;Bjerrum-Fuoss的离子缔合模型;Stokes & Robinson(1948; 1959)和 Glueckauf(1955)的离子水化理论.在这些理论之后,积分方程理论、微扰理论、Monte Carlo 模拟、分子动力学模拟等陆续被用到电解质溶液热力学性质的计算方面,从而使电解质溶液理论进入了一个新的发展阶段.例如,电解质溶液的簇展开理论、HNC 方程式、Percus-Yevick 方程式、Rasaiah-Friedman 理论、平均球(MSM)模型、众数展开法(MEM)等理论,就是统计力学理论在电解质溶液中的应用和发展(据张正斌,刘莲生,1989).

由于纯理论方法比较复杂、难懂,人们发展了大量的经验和半经验的理论和方法,Scatchard 公式、离子水化理论、Pitzer 的半经验统计力学理论、Frank-Thompson 的弥散晶格模型(据李以圭,1988)就是其中比较典型的几种.这些溶液理论可以用于真正的高浓溶液,其中 Pitzer 理论目前在众多领域中都得到了广泛的应用.

### (1) 离子水化理论

这一理论最早由 Stokes & Robinson(1948)提出.他们分别按离子水化和离子不水化两种方式来计算溶液的 Gibbs 自由能,从而得到了一个含有水活度或渗透系数的单一电解质离子平均活度系数公式(其中参数的意义可参见黄子卿(1983)的专著):

$$\begin{aligned}\log \pm &= \log f_{\pm} - (h/v) \log a_w - \log[1 + M_w(\gamma_{\pm} - h)m] \\ &= \log f_{\pm} + hm M_w / \ln(10) \\ &\quad - \log[1 + M_w(\gamma_{\pm} - h)m]\end{aligned}\tag{3-36}$$

其中

$$\log f_{\pm} = - A Z_1 Z_2 I^{1/2} / (1 + B a^0 I^{1/2}) \quad (3-37)$$

此式只含有两个参数(离子间最近距离  $a^0$  和离子的水化数  $h$ ), 但却有较宽的适用范围. 对许多 1-1 型的钠盐和钾盐溶液, 上式的有效浓度为 0.1 ~ 4 或 5 mol/kg; 对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可达 6 mol/kg; 对其它 1-1 和 2-1 型电解质溶液, 有效浓度较小, 但仍达 0.1 ~ 1 mol/kg.

不过, Stokes & Robinson(1948)的离子水化理论也具有一些明显的缺点: 对于阳离子相同的 1-1 型电解质, 阴离子水化数的大小顺序( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ )无法解释; 水化数没有加和性;

缺乏水活度或渗透系数数据时, 实际计算无法进行. 为此, Glueckauf(1955)对离子水化理论进行了改进. 他在溶液总 Gibbs 自由能表达式中引入了过剩 Gibbs 自由能, 在溶液熵的表达式中引入了未水化电解质和水的摩尔体积, 并且避免了水活度系数的直接引入. Glueckauf(1955)的离子水化理论具有如下优点: 离子水化数有近似的加和性;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  有几乎相同的水化数, 没有反常的水化数次序; 活度系数公式中没有水活度. (黄子卿, 1983; 李以圭, 1988).

张大年和滕藤(1965)曾对 Glueckauf(1955)和 Robinson & Stokes(1959)的离子水化理论的活度系数公式进行了扩展, 使之能适用于任何价态的两种电解质的混合溶液(李以圭, 1988).

张锁江、韩世钧(1994a)采用非优先溶剂化观点, 利用渗透系数和活度系数之间的关系消去了 Stokes-Robinson(S-R)公式中的渗透系数(或水活度), 所得的两参数公式具有与 S-R 公式相似的精度, 但比 S-R 公式更便于应用, 且适合混合溶剂体系. 张锁江、韩世钧(1994b)采用扩展的 Debye-Hückel 公式来代替原 S-R 公式中的 Debye-Hückel 项, 并消去渗透系数, 得到了一个单参数活度系数公式. 此式的计算精度和适用范围与 S-R 公式和 Glueckauf(1955)公式相近, 但比后二者更适用, 参数的惟一性好, 也更易于确定. 不过, 张锁江、韩世钧(1994a; 1994b)的公式比 S-



$$\begin{aligned}
& + \frac{m_a m_a}{a \quad a \quad (a < a)} \\
& + Z_M \frac{m_c m_a}{c \quad a} C_{ca} \quad (3-40)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln x = & Z_X^2 F + \frac{m_c}{c} (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\
& + \frac{m_a}{a} \left[ 2 \frac{m_c}{c} + \frac{m_c}{c} \frac{m_c}{c} \right] \\
& + \frac{m_c m_c}{c \quad c \quad (c < c)} \\
& + Z_X \frac{m_c m_a}{c \quad a} C_{ca} \quad (3-41)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F = & - A \left[ I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
& + \frac{m_c m_a}{c \quad a} B_{ca} + \frac{m_c m_c}{c \quad c \quad (c < c)} \\
& + \frac{m_a m_a}{a \quad a \quad (a < a)} \quad (3-42)
\end{aligned}$$

$$B_{MX} = \frac{(0)}{MX} + \frac{(1)}{MX} \exp(- \quad_1 I^{1/2}) + \frac{(2)}{MX} \exp(- \quad_2 I^{1/2}) \quad (3-43)$$

$$B_{MX} = \frac{(0)}{MX} + \frac{(1)}{MX} g(\quad_1 I^{1/2}) + \frac{(2)}{MX} g(\quad_2 I^{1/2}) \quad (3-44)$$

$$B_{MX} = \frac{(1)}{MX} g(\quad_1 I^{1/2}) / I + \frac{(2)}{MX} g(\quad_2 I^{1/2}) / I \quad (3-45)$$

$$C_{MX} = C_{MX} / 2 Z_M Z_X^{1/2} \quad (3-46)$$

$$Z = Z_i m_i \quad (3-47)$$

$$ij = ij + {}^E ij(I) + I {}^E ij(I) \quad (3-48)$$

$$ij = ij + {}^E ij(I) \quad (3-49)$$

$$ij = {}^E ij(I) \quad (3-50)$$

$$g(x) = 2[1 - (1 + x) \exp(-x)] / x^2 \quad (3-51)$$

$$g(x) = -2[1 - (1 + x + x^2/2) \exp(-x)] / x^2 \quad (3-52)$$

$$\begin{aligned}
A &= 1/3(2 N_0 d_w / 1000)^{1/2} (e^2 / DkT)^{3/2} \\
&= 0.392 \quad (T = 298.15 \text{ K}) \quad (3-53)
\end{aligned}$$

$$b = 1.2 \quad (T = 298.15 \text{ K}) \quad (3-54)$$

$$\nu_1 = 1.4, \quad \nu_2 = 12.0 \quad (3-55)$$

与其它理论相比, Pitzer 的理论的优点是: 形式简洁、紧凑; 应用范围非常广泛; 对于无机或有机、对称或非对称、单一或混合、全部或部分离解、高温、高压乃至熔融状态的电解质的热力学性质, 该理论都能准确计算; 可用于真正的浓电解质溶液;

参数比较齐全(李以圭, 1988; 张正斌、刘莲生, 1989). Pitzer 在 70 年代发表的系列文章和论著中曾给出 278 种电解质的单盐参数. 此后, Kim 对新发表的实验数据进行了拟合, 得到了 305 种电解质的单盐参数及一些混合盐参数. 值得一提的是, Kim(1988)所用的数据多数来自饱和溶液, 因此, 他的参数在高浓度条件下应用效果较好, 而 Pitzer 参数则在较低浓度下应用效果较好(宋彭生, 1997). 近年来, 由于国内外学者对 Pitzer 理论的进一步研究与应用, Pitzer 理论的参数仍在不断增加. 考虑到这些因素, 本书作者选用 Pitzer 理论来计算所涉及的电解质溶液的热力学性质.

### 3. 固态溶液相热力学函数的计算

在化工、冶金、矿物、岩石、材料科学等许多领域的研究中, 固溶体即固态溶液是非常常见的相态形式. 因此, 固溶体组分活度系数的计算在固溶体热力学计算中占有非常重要的地位. 这类计算所涉及的模型主要有: 理想溶液模型, 非理想混合的正规溶液模型, 非理想混合的非正规溶液模型, 非理想混合的准化学模型, 等等. 在非理想混合的溶液模型中, 正规溶液模型和非正规溶液模型最为常用. 这两种模型形式简洁而又具有较高的精度, 因此被广为使用, 也为本书作者所采用. 在此, 对这两种模型作个简单介绍(Brown, 1977).

对于任意一种固溶体(固态溶液), 其相对于理想溶液的过剩(或超额) Gibbs 自由能  $G_m^{\text{Ex}}$  总可以表示为

$$G_m^{\text{Ex}} = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad (3-56)$$

设体系为二元固溶体. 将上式两边在等温等压下对  $X_1$  微分, 并引用  $dX_1 + dX_2 = 0$  及等温等压下的 Gibbs-Duhem 方程

$$X_i d \ln a_i = 0 \quad (3-57)$$

很容易得到

$$\left[ \frac{G_m^{Ex}}{X_1} \right]_{T,p,X_2(c_{1,2})} = RT (\ln a_1 - \ln a_2) \quad (3-58)$$

$$\ln a_2 = \ln a_1 - \left[ \frac{G_m^{Ex}}{X_1} \right]_{T,p,X_2(c_{1,2})} / RT \quad (3-59)$$

将(3-58)式代入(3-56)式可得

$$RT \ln a_1 = G_m^{Ex} + X_2 \left[ \frac{G_m^{Ex}}{X_1} \right]_{T,p,X_2(c_{1,2})} \quad (3-60)$$

为了得到(3-60)式的具体形式, 可以将  $G_m^{Ex}$  按多项式展开为:

$$G_m^{Ex} = A + BX_2 + CX_2^2 + DX_2^3 \quad (3-61)$$

根据 Henry 定律和 Raoult 定律可知, 当  $X_2 = 0$  或  $X_2 = 1$  时, 总有  $G_m^{Ex} = 0$ , 由此可得

$$A = 0; \quad D = - (B + C)$$

从而有

$$\begin{aligned} G_m^{Ex} &= B(1 - X_2^2)X_2 + C(1 - X_2)X_2^2 \\ &= B(X_1^2 + 2X_1X_2)X_2 + CX_1X_2^2 \\ &= BX_1^2X_2 + (2B + C)X_1X_2^2 \end{aligned} \quad (3-62)$$

按习惯, (3-62)式通常可以采用如下形式:

$$G_m^{Ex} = W_{12}X_1^2X_2 + W_{21}X_1X_2^2 \quad (3-63)$$

将此式代入(3-60)式可得

$$RT \ln a_1 = X_2^2 [2X_1(W_{12} - W_{21}) + W_{21}] \quad (3-64)$$

同理可得

$$RT \ln a_2 = X_1^2 [2X_2(W_{21} - W_{12}) + W_{12}] \quad (3-65)$$

这就是非对称规则溶体模型活度系数的计算公式.

如果  $W_{12} = W_{21} = W$ , 则

$$G_m^{Ex} = WX_1X_2 \quad (3-66)$$

$$RT \ln a_1 = WX_2^2 \quad (3-67)$$

$$RT \ln a_2 = WX_1^2 \quad (3-68)$$

(3-67)和(3-68)式就是对称规则溶体模型活度系数的计算公式。

以上各式中的  $W$  项统称为 Margules 参数(或过剩自由能参数),并且常用类似于其对应的热力学状态函数的公式来表述它们。例如:

$$W_G = W_H - W_S \quad (3-69)$$

$$[W_G/T]_p = -W_S \quad (3-70)$$

$$[W_G/p]_T = W_V \quad (3-71)$$

目前,文献中已报道了不少二元固溶体的 Margules 参数,有的还比较系统、完整。如  $Si_4O_8$ - $Ti_4O_8$ - $Al_{16/3}O_8$ - $Fe_{16/3}O_8$ - $Fe_4Si_2O_8$ - $Mn_4Si_2O_8$ - $Mg_4Si_2O_8$ - $Ca_4Si_2O_8$ - $Na_{16/3}Si_{8/3}O_8$ - $K_{16/3}Si_{8/3}O_8$ - $H_2O$  体系 11 个组分的各个 Margules 参数均有报道(Ghiorso et al., 1983) (据马鸿文, 1993)。本书作者所编写的软件 PTA-Diag 中提供了地质热力学计算中若干种常见固溶体组分活度系数的计算程序,其中涉及二、三元固溶体体系的十几种氧化物和无机盐类。

#### 4. 分子流体相热力学函数的计算模型

流体在各种温度、压力和组成下的热力学性质的理论预测对于化学、化工、材料、冶金、航天等部门(学科),尤其是对于地球与宇宙科学(地质学、矿物学、岩石学、矿床学、地球化学与宇宙化学、地质勘探、化探物探、水文、工程、煤田、石油天然气等学科)具有非常重要的作用。

分子流体的热力学性质可以从流体的状态方程或活度系数方程演绎而来。其中前一种方法通常称为状态方程法,它既可以用于纯流体,也可以用于流体混合物。而后一种方法通常称为活度系数法,它只用于流体混合物。

从有关文献特别是化工、冶金方面的文献报道不难看出,活度系数方程在它的有效适用范围内往往具有较高的精度。不过,当温

压条件变化很大时,活度系数方程往往得不到精确的计算结果. 因为其维里系数多数是在不太宽广的温压范围内由实验数据求得的. 在这种情况下,状态方程即显示出它的优越性: 它可以在很宽的温压范围内对流体的热力学性质作出比较准确的预测. 因此,一般说来,如果所研究的温压条件变化不大,使用活度系数方程来计算或预测流体的热力学性质是比较明智的选择;反之,则使用状态方程更为合适一些. 这种情况在不少学科或工业部门的研究中都有不同程度的体现. 例如,在地球科学的有关领域,状态方程法比活度系数法更为常用;在无机盐工业方面,活度系数法使用比状态方法要频繁得多. 在有机化工方面,两种方法都比较常用.

### (1) 流体状态方程的研究进展

20 世纪 70 年代以来,特别是近年来,这方面的研究取得了若干突破性进展,尤其是在化学化工和地球科学领域,表现得最为突出. 许志宏、王乐珊(1987)曾对 1980 年以前发表的数十种状态方程进行了归纳,并对其中的一部分方程进行了评价. 李君发、殷桃荣(1992)综述了近年来化工领域内立方型状态方程、扰动硬链理论及基团贡献状态方程的适用范围、偏差及进展情况. 此处着重就 1980 年以后发表的以及一些比较重要的流体状态方程做一简单介绍.

#### 化学化工领域

由于实际生产的需要,化学化工领域对流体状态方程的研究非常活跃,新方程、新进展不断出现.

Redlich-Kwong(1949)在范德华(van der Waals)方程基础上,提出了一个著名的方程,简称 RK 方程. 与范德华方程相比,该方程的适用范围和预测精度都有非常显著的提高. 主要用于中等温度和压力下的气体,对液相效果较差,不能准确地预测饱和蒸汽压和汽液平衡. 由于这个缘故,许多学者对 RK 方程进行修正或改进,提出了许多不同类型的方程,简称 MRK 型方程. 与此同时,其它类型的理论或经验方程也得到迅速的发展. 表 3-1 所列为本书

作者近年来在文献中见到的应用于化学化工领域的部分重要的流体状态方程.

表 3-1 应用于化学化工领域中的一些流体状态方程

状态方程	参考文献
Lee-Edmister 方程	Lee and Edmister(1971)
CSRK 方程	Carnahan and Starling(1972)
RKS 方程	Soave( 1972)
m-RKS 方程	谭飞、杨基础等(1988)
PR 方程	Peng & Robinson (1976)
PRSV、PRSV	Stryjek & Vera(1986a, b, c)
PR 方程的混合规则	Wang & Liu(1988); 汪文川等(1990)
MPR 方程	刘洪来、冯国祥、胡英(1987)
CSGC-PR 方程	李平、马沛生等(1995)
实用温度函数型 PR 方程	陈群来、汪文川(1991)
PT 方程	Patel & Teja(1982)
改进的 PT 方程(针对高压电解质体系)	左有祥、郭天民(1992)
MCSPT 方程及混合规则	Li et al. (1991); 李平、许志宏(1993)
CCOR(Cubic Chain of Rotators) 方程	Guo et al. (1985)
CCOR 方程	Kim et al. (1986); Leet(1986)
FRKS 方程	Liu, Lim & Lielmeizs(1992; 1993)
立方扰动硬链方程(CSPHC)	王利生、郭天民(1992)
总包性的立方型方程	Martin(1979)
SHT(简化空穴理论)方程	Wang, Chong et al. (1997)
B-W-R 方程	Benedict, Webb & Rubin (1940; 1942)
B-W-R-S 方程	Starling (1973)
J-B-A 方程	Barner & Adler(1970)
Martin-Hou 方程	Martin & Hou (1955); 侯虞均、张彬、唐宏青 (1981); 张秉坚、侯虞均(1987, 1989, 1999); 沈一忠、冯耀声、侯虞均(1991); 胡望月、郭锡平、侯虞均(1991); 陈新志、皮有宏等(1994)

## 地球科学领域

上述方程一般都只适用于压力和温度都不太高的场合. 对于地质研究中常见的超临界流体往往不能适用. 为此, 许多研究者致力于高温高压状态方程的开发, 并已取得了令人鼓舞的进展. Larrieu & Ayers(1997) 曾对 1993 年以前应用于地质流体的几种 MRK 型、Virial 型、MRK+ Virial 型状态方程的适用性做过简要的评论与总结. 在此对一些比较重要的地质流体状态方程做进一步的介绍.

Holloway(1977) 方程: 为经过修正的 RK 型(MRK 型)方程, 形式很简洁, 其中硬球参数  $b$  为常数, 引力参数  $a(T)$  为  $T$  的多项式函数: 对  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ ,  $a(T)$  为常数; 对  $\text{CO}_2$ ,  $a(T)$  为 2 次函数; 对  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $a(T)$  为 3 次函数. 方程适用于  $T > 673 \text{ K}$ ,  $p < 100 \text{ MPa}$  的超临界流体.

$$[p + a/T^{1/2}V(V + b)](V - b) = RT \quad (3-72)$$

$$a = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (b, a_0, a_1, a_2, a_3 \text{ 是常数}) \quad (3-73)$$

考虑到  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  之间的相互作用, Holloway(1981b) 又对该方程的混合规则进行了改进.

HSMRK 方程: 即 Jacobs-Kerrick(1981) 方程和 Kerrick-Jacobs(1981) 方程, 是一个关于  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  的 MRK 型方程. 其中硬球项采用 CS 硬球方程, 引力参数  $a$  则展开为  $V^{-1}$  的级数形式(3 项), 其中各维里系数又展开为  $T$  的二次函数.

$$p = (RT/V)(1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3 - a/[T^{1/2}V(V + b)] \quad (3-74)$$

$$a = c_0 + c_1T + c_2T^2 + (d_0 + d_1T + d_2T^2)/V + (e_0 + e_1T + e_2T^2)/V^2 \quad (3-75)$$

( $c_0, c_1, c_2, d_0, d_1, d_2, e_0, e_1, e_2$  是常数)

该方程适用于地壳和上地幔温压范围内的上述超临界纯流体及其

二元或三元混合物(由于其混合规则的限制,混合方程适用的最高温度仅为 1323 K).

Halbach-Chatterjee(1982)方程:为关于  $H_2O$  的 MRK 型方程.硬球参数  $b$  为压力的分式函数(3次/2次型),引力参数  $a(T)$  则展开为  $T$  的多项式(-1至1次).适用于 373 ~ 1273 K 和 2 ~ 2000 MPa 的超临界或亚临界  $H_2O$ ,可以用来预期测  $H_2O$  的汽液平衡.该方程的缺点是只有数值解,没有解析解,应用起来不很方便.

BH(83)方程: Bowers & Helgeson(1983)提出了一个关于  $CO_2$ - $H_2O$ -NaCl 体系混合物的 RK 型方程.对于纯流体,该方程的精度和适用范围与 Holloway(1977)方程相近;对于混合物,方程只能适用于温度为 573 ~ 873 K,压力大于 50 MPa,含盐度[质量分数,  $m(NaCl)/m(NaCl+H_2O)$ ]  $W_{NaCl} = 35\%$  以下的超临界体系.另外,方程的参数多,形式也复杂,使用起来不够方便.

Bottinga & Richet(1981)方程:一种关于超临界  $CO_2$  的、简单的 4 参数维里型方程,相当于范德华方程的改进形式.其吸引项有 2 项之和,共 2 个参数;硬球斥力项形式与范德华方程相同,但  $b$  为温度的一次函数.方程的参数由 223 ~ 1273 K 和 0.1 ~ 100 MPa 范围内的实验数据拟合而得.方程可以很好地再现实验数据.他们用此方程计算了  $CO_2$  在 400 ~ 2100 K 和 0.1 ~ 500 MPa 范围内的密度.

Powell-Holland(1985; 1990)方程:关于纯  $H_2O$ ,  $CO_2$  的非常典型的显压型多参数维里方程.由于其中的参数为温度和压力的简单多项式函数,因此,该方程非常便于使用.

Belonoshko-Saxena(1991a; 1991b)方程:关于超临界纯流体  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  的显容型 6 参数维里方程.该方程可在 400 ~ 4000 K(对  $H_2O$  为 700 ~ 4000 K)和 0.5 ~ 100 GPa 范围内适用. Belonoshko-Saxena(1992)又提出了对比态形式的准维里方程,方程含有 33 个参数(3 个属于  $-\exp(-6)$  势函数特征参数),可

以在 400 ~ 4000 K (对水为 700 ~ 4000 K) 和 0.5 ~ 100 GPa 范围内适用于  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{COS}-\text{S}_2-\text{NH}_3-\text{Ar}$  体系的纯组分或其混合物. 该方程可以在实验误差范围内再现绝大多数实验数据, 并可以计算上述物种的任一种混合物的热力学性质.

Sterner & Bodnar (1991): 关于  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  混合物的  $V(p, T, x)$  型状态方程, 3 个二元相互作用参数均为温度和压的多项式函数.

CORK 方程: 为了补偿 MRK 方程在高压下对体积的过高估计, 同时汽液共存相的体积行为超过饱和线, Holland & Powell (1991) 提出了一种类似于维里展开式、比较简单的显压型方程, 用以计算  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  的体积和逸度. 对于液态水和超临界  $\text{H}_2\text{O}$ , 方程引力项中的参数与汽相不同, 而且在 673 K 上下采用了不同的值. 该方程的适用范围是: 对  $\text{H}_2\text{O}$  为: 在 373 ~ 1273 K 和 0.1 MPa ~ 5 GPa; 对  $\text{CO}_2$  为: 在 373 ~ 1873 K 和 0.1 MPa ~ 5 GPa.

Duan-Miller-Weare(DMW) 方程: Duan et al. (1992a, ) 提出了一种类似于 BWRS 方程的维里方程. 该方程对纯  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  的适用范围是: 273 ~ 1273 K, 0 ~ 800 MPa 或稍高些. Duan et al. (1992a, ) 根据一套混合规则, 将上述方程扩展到了  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  的混合物体系. 在 323 ~ 1273 K 和 0 ~ 100 MPa 范围内, 该混合方程对相平衡和容量性质的预测误差在实验误差范围内. Duan et al. (1992b) 将上述方程改进为一种通用方程. 后来又将该通用方程推广到亚临界区 (Duan et al., 1995a). Duan et al. (1995b) 提出了一个关于  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  混合物的多参数方程. 方程将压缩因子表达为三个独立项, 它们分别为硬球贡献项、偶极贡献项和微扰贡献项. 这套方程对上述体系相平衡性质的预测精度比 BH(83) 方程要好; 不过, 其参数比 BH(83) 方程多, 形式较复杂. Duan et al. (1996) 将 Duan et al. (1992b) 的方程扩展到极性组分及混合物体系. 对于  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,

Ar 体系的纯组分或混合物, 据称, 在超临界温度到 2800 K, 压力 0~2.5 GPa 的范围内, 其方程对密度的预测结果平均误差不会超过 2%.

在上述方程中, 只有少数方程能适用于亚临界流体, 如: Duan et al. (1995a) 所提出的状态方程; 对于近临界区, 上述方程一般均不适用. 也就是说, 它们一般都只适用于超临界区的部分区域, 而不能同时兼顾简洁的形式、宽广的适用范围、良好的计算精度等优点.

## (2) 流体体积的计算

众所周知, 流体相的热力学性质对相平衡和化学平衡的影响往往很大. 因此, 对相图计算而言, 这些性质的计算精度就非常关键. 考虑到流体状态方程类型众多, 其相应的理论模型、适用范围、精度及形式繁简大相径庭, 因此, 必须根据使用者的要求对这些方程进行筛选.

总体而言, 流体状态方程有少数是温度、压力或组成的多参数线性方程, 这些方程一般易于处理, 但适用范围往往不够宽广. 如, Powell & Holland (1985)、Holland & Powell (1990) 关于  $H_2O$  和  $CO_2$  纯流体相逸度的方程, Sterner & Bodnar (1991) 关于  $H_2O$  和  $CO_2$  混合流体相摩尔体积的方程, Greenwood (1967) 关于  $H_2O$  和  $CO_2$  混合流体压缩因子的方程, 等等. 除此之外的流体状态方程大多是流体摩尔体积的非线性方程. 其中, 精度较高的方程一般都含有较多的参数, 如, Duan, M ller & Weare (1992 , 1992 , 1995a, 1995b, 1996), Bowers & Helgeson (1985), Kerrick & Jacobs (1981), Jacobs & Kerrick (1981) 等报道的方程. 不过也有的方程参数较少, 如 Holloway (1977) 的方程.

对于  $CO_2$ - $H_2O$ - $NaCl$  三元混合流体相中组分逸度系数的计算, 作者采用的是 Bowers & Helgeson (1985) 的公式和方法. 这种模型的参数很多, 计算过程比较复杂, 好在他们报道了该体系组分逸度系数计算的 FORTRAN 源程序. 该程序用三次方程求根法

求解给定温压下流体组分的摩尔体积. 与一般的迭代法相比, 此法的优点是算法相当可靠. 作者将其翻译为 Turbo PASCAL 程序, 并对程序的整体结构进行了优化, 对其中的某些具体算法进行了适当的改进. 所译程序结构清晰, 易于阅读和修改, 运行情况相当稳定、可靠, 不会出现由于被零除或浮点数溢出等因数而引起的异常中断.

事实上, Duan, Miller & Weare(1995b)对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaCl}$  三元混合流体相中组分逸度系数的计算精度比 Bowers & Helgeson (1985) 的要高, 但 Duan 等的方程要比 Bowers & Helgeson (1985) 的方程复杂, 所以作者暂未采用.

对于  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及其混合流体相中组分逸度系数的计算, 作者所用的是 Holloway (1977)、Kerrick & Jacobs (1981)、Jacobs & Kerrick (1981) 的方程. Holloway (1977) 方程的优点是参数少, 形式简洁, 便于作微分和积分处理, 其缺点是只适于  $V > b$  时的情况(当  $V < b$  时, 由  $T$  和  $V$  算得的  $p$  会出现负值). Kerrick & Jacobs (1981) 和 Jacobs & Kerrick (1981) 方程的优点是精度较高, 缺点是参数多, 形式较复杂, 微分和积分处理有一定的难度.

上述方程的一般解法都是根据温度和压力来求体积. 作者所用的非线性状态方程涉及到多组分混合流体相, 此时用一般的迭代法求解不易凑效. Jacobs & Kerrick(1981) 方程的求解对象是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的纯流体相和二元混合流体相; 所用的方法是 Newton 线性迭代法, 并附有相应的 APL 和 FORTRAN 源程序. 此法所需的体积  $V_m$  的初值是根据经验而定的, 即在特定的温度和压力范围内给出特定的  $V_m$  初值. 因此, 语法上不够简洁, 当流体种类增多时, 这种特点就会变得较明显. 另外, 在实际应用中, 此法易出现被零除或浮点数溢出( $[p/V]_{T,0}$  所致) 等情况, 从而使程序运行中断. 为了得到一个简洁、高效、通用、可靠的解法, 本书作者同时使用了 Atkin 迭代法和普通的循环迭代法, 并根据自己总结出的一个经验关系来给  $V_m$  赋初值; 另外, 还对运行过程中

$V_m$  的发散现象进行了控制. 此法可以计算  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_4$  的纯流体相及其二元、三元混合流体相中的摩尔体积.

上述方法用于 Holloway(1977) 型方程同样有效, 而且比三次方程求根法要简洁一些, 一般迭代几次即可达到很高的精度. 作者据此编写了  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  等多种纯流体相及其任一多元混合流体相摩尔体积的计算程序.

### (3) 流体体系组分逸度系数的计算

由流体状态方程求出指定温压下的摩尔体积以后, 流体组分逸度系数的计算就显得比较容易了. 韩文喜(1993) 编写了  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  纯流体相及其混合流体相中组分逸度系数的计算程序, 其所用方程是 Holland & Powell(1990) 关于纯  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的显压型逸度方程(3-76) 及 Sterner & Bodnar(1991) 关于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  混合流体相摩尔体积的显压型方程(3-80).

表 3-2 Holland & Powell(1990) 逸度方程中的参数

流体	i	1	2	3	4	5	6
$\text{H}_2\text{O}$	$a_i$	- 4.0338E+ 1	1.6474	- 6.2115E- 3	2.0068	5.62929E- 2	
	$b_i$	1.17372E- 1	0.0	0.0	- 4.6710	0.0	0.0
	$c_i$	- 7.3681E- 6	1.10295E- 7	- 9.8774E- 7	- 2.4819E- 5	8.2948E- 6	8.33667E- 8
$\text{CO}_2$	$a_i$	- 1.0094E+ 1	2.6993	- 1.6983E- 2	3.2804	- 2.4010E- 1	
	$b_i$	9.8597E- 2	8.65307E- 4	1.61904E- 2	- 2.1663E- 3	- 4.6448E- 2	1.43056E- 4
	$c_i$	- 3.6780E- 6	- 1.189E- 7	4.2467E- 7	0.0	0.0	- 3.9520E- 8

$$RT \ln f = A + BT + C/T^2 \quad (3-76)$$

$$A = a_1 + a_2p + a_3p^2 + a_4/p + a_5/p^2 \quad (3-77)$$

$$B = b_1 + b_2p + b_3/p + b_4/p^2 + b_5/p^{1/2} + b_6/p^3 \quad (3-78)$$

$$C = c_1 + c_2p + c_3/p^2 + c_4/p^{1/2} + c_5/p + c_6/p^3 \quad (3-79)$$

$$\begin{aligned} V = & X(\text{CO}_2)V^0(\text{CO}_2) + (1 - X(\text{CO}_2))V^0(\text{H}_2\text{O}) \\ & + X(\text{CO}_2)[1 - X(\text{CO}_2)]V^0(\text{H}_2\text{O}) \\ & \cdot [W_a + W_bX(\text{CO}_2) + W_cX^2(\text{CO}_2)] \end{aligned} \quad (3-80)$$

$$W_a = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4p^2 \quad (3-81)$$

$$W_b = b_1T + b_2T^2 + b_3/p + b_4/p^2 + b_5/p^2 \quad (3-82)$$

$$W_c = c_1T \quad (3-83)$$

$$RT \ln (H_2O) = X^2(CO_2) [W_a + \{2X(CO_2) - 1\}W_b + X(CO_2) \{3X(CO_2) - 2\}W_c] dp \quad (3-84)$$

$$RT \ln (CO_2) = [1 - X(CO_2)]^2 [W_a + 2X(CO_2)W_b + 3X^2(CO_2)W_c] dp \quad (3-85)$$

表 3-3 Sterner & Bodnar (1991) 逸度方程中的参数

i	1	2	3	4	5
a <sub>i</sub>	- 52.031784	14.295593	- 1.0078693	0.13979014	
b <sub>i</sub>	- 20.836507	1.5725941	99.951041	21.634738	- 1.9050654
c <sub>i</sub>	- 1.7843788				

为扩展程序的适用范围, 胡家文 (1998) 根据 Holloway (1977) 方程及 HSMRK 方程编写了 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 等多种纯流体相及其任一多元混合流体相中任一组分逸度系数的计算程序. 其中由 Holloway (1977) 方程得到的逸度系数算式为:

$$\ln^{pure} = \ln[V/(V - b)] + b/(V - b) - (a/bRT^{3/2}) \cdot \{\ln[(V + b)/V] + b/(V + b)\} - \ln Z \quad (3-86)$$

$$\begin{aligned} \ln^{mix} = & \ln[V_m/(V_m - b_m)] + b_m/(V_m - b_m) \\ & - (2a_i/b_mRT^{3/2}) \ln[(V_m + b_m)/V_m] \\ & + (a_m b/b_m^2 RT^{3/2}) \{\ln[(V_m + b_m)/V_m] \\ & - b_m/(V_m + b_m)\} - \ln Z_m \end{aligned} \quad (3-87)$$

$$\left. \begin{aligned} b_m = & \sum_i X_i b_i \\ a_m = & \sum_i X_i X_j a_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (3-88)$$

$$\left. \begin{aligned} a_i = & \sum_j X_j a_{ij} \\ a_{ij} = & (a_i a_j)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (3-89)$$

由 HSMRK 方程得到的逸度系数算式为:

$$\begin{aligned} \ln^{pure} = & (8y - 9y^2 + 3y^3)/(1 - y)^3 - c/[RT^{3/2}(V_m + b)] \\ & - d/[RT^{3/2}V_m(V_m + b)] - e/[RT^{3/2}V_m^2(V_m + b)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - [c / (RT^{3/2} b_m)] \ln[(V_m + b) / V_m] \\
& + [d / (RT^{3/2} b^2)] \ln[(V_m + b) / V_m] \\
& - e / [RT^{3/2} b^3] \ln[(V_m + b) / V_m] \\
& - d / (RT^{3/2} b V_m) - e / [RT^{3/2} 2bV_m^2] \\
& + e / [RT^{3/2} b^2 V_m] - \ln Z
\end{aligned} \tag{3-90}$$

$$\begin{aligned}
\ln^{mix} = & (4y_m - 3y_m^2) / (1 - y_m)^2 \\
& + (b_i / b_m) (4y_m - 2y_m^2) / (1 - y_m)^3 \\
& - b_i c_m / [RT^{3/2} b_m (V_m + b_m)] \\
& + [b_i c_m / (RT^{3/2} b_m^2)] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& - P_c / [RT^{3/2} b_m] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& - P_d / [RT^{3/2} b_m V_m] \\
& + [P_d / (RT^{3/2} b_m^2)] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& + b_i d_m / [RT^{3/2} V_m b_m (V_m + b_m)] \\
& - [2b_i d_m / (RT^{3/2} b_m^3)] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& + 2b_i d_m / [RT^{3/2} b_m^2 (V_m + b_m)] - P_e / (RT^{3/2} 2b_m V_m^2) \\
& + P_e / (RT^{3/2} b_m^2 / V_m) \\
& - [P_e / (RT^{3/2} b_m^3)] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& + b_i e_m / [RT^{3/2} 2b_m V_m^2 (V_m + b_m)] \\
& - 3b_i e_m / [RT^{3/2} 2b_m^2 V_m (V_m + b_m)] \\
& + 3b_i e_m / [RT^{3/2} b_m^4] \ln[(V_m + b_m) / V_m] \\
& - 3b_i e_m / [RT^{3/2} b_m^3 (V_m + b_m)] - \ln Z_m
\end{aligned} \tag{3-91}$$

$$\left. \begin{aligned}
b_m &= \sum_i X_i b_i \\
c_m &= \sum_i \sum_j X_i X_j c_{ij} \\
d_m &= \sum_i \sum_j X_i X_j d_{ij} \\
e_m &= \sum_i \sum_j X_i X_j e_{ij}
\end{aligned} \right\} \tag{3-92}$$

$$\left. \begin{aligned} c_{ij} &= (c_i c_j)^{1/2} \\ d_{ij} &= (d_i d_j)^{1/2} \\ e_{ij} &= (e_i e_j)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (3-93)$$

$$\left. \begin{aligned} P_c &= 2c_i^{1/2} \quad X_j c_j^{1/2} \\ P_d &= 2d_i^{1/2} \quad X_j d_j^{1/2} + d_m \\ P_e &= 2e_i^{1/2} \quad X_j e_j^{1/2} + e_m \end{aligned} \right\} \quad (3-94)$$

$$a_i = \left( \begin{matrix} \text{mix} \\ \text{pure} \end{matrix} \right) X_i \quad (3-95)$$

### 3.3.3 几种相变过程的热力学函数的计算

#### (1) 一级相变 ${}_r G_m$ 的计算

设某物种  $j$  在一定的温压范围内存在几种相态  $P_1, P_2, \dots$ , 其中相态  $P_1$  被取作标准态. 如果据此标准态算得某条件下相变反应 ( $P_i$ ) 的 Gibbs 自由能变化设为  ${}_r G_m^s(i)$ , 而上述几种相态中能量最低的相态  $P_j$  与标准态之间的 Gibbs 自由能之差为  ${}_{Tr} G_m(j)$  (负值), 则反应的自由能变化  ${}_r G_m(i)$  即为:

$${}_r G_m(i) = {}_r G_m^s(i) + (i, j) {}_{Tr} G_m(j) \quad (3-96)$$

其中  $(i, j)$  为  $P_j$  相在反应( $P_i$ )中的化学计量数, 下标  $Tr$  为相变 (Transition) 的标记; 式中的第二项就是  ${}_r G_m$  (First-order Transitions) 的值. 不难看出, 这种算法的理论依据就是自由能最低原理.

#### (2) 相变 ${}_r G_m$ 的计算(据 Berman, 1988)

$$\begin{aligned} {}_r G_m(\text{Transition}, p, T) &= {}_r H_m(\text{Transition}, p, T) \\ &- T {}_r S_m(\text{Transition}, p, T) \end{aligned} \quad (3-97)$$

其中  ${}_r H_m(\text{Transition}, p, T)$  和  ${}_r S_m(\text{Transition}, p, T)$  的算法如下:

$$C_{p, m}(\text{Transition}, p^0, T) = T(L_1 + L_2 T)^2 \quad (3-98)$$

$$T_p = T_{p^0} + k(p - 1) \quad (3-99)$$

$$T_d = T_{p^0} - T_p = -k(p - 1) \quad (3-100)$$

$$T = T + T_d = T - k(p - 1) \quad (3-101)$$

$$C_{p,m}(\text{Transition}, p, T) = T(L_1 + L_2 T)^2 \quad (3-102)$$

$$\begin{aligned} {}_rH_m(\text{Transition}, p, T) &= \int_{t_r}^T C_{p,m}(\text{Transition}, p, T) dT \\ &= x_1(T - t_r) + (x_2/2)(T^2 - t_r^2) + (x_3/3)(T^3 - t_r^3) \\ &\quad + (x_4/4)(T^4 - t_r^4) \end{aligned} \quad (3-103)$$

$$\begin{aligned} {}_rS_m(\text{Transition}, p, T) &= \int_{t_r}^T C_{p,m}(\text{Transition}, p, T)/T dT \\ &= x_1(\ln T - \ln t_r) + x_2(T - t_r) + (x_3/2)(T^2 - t_r^2) \\ &\quad + (x_4/3)(T^3 - t_r^3) \end{aligned} \quad (3-104)$$

其中  $T = T_p$ ,

$$t_r = T_{\text{ref}} - T_d = T_{\text{ref}} + k(p - 1) \quad (3-105)$$

$$x_1 = L_1^2 T_d + 2L_1 L_2 T_d^2 + L_2^2 T_d^3 = T_d(L_1 + L_2 T_d)^2 \quad (3-106)$$

$$x_2 = L_1^2 + 4L_1 L_2 T_d + 3L_2^2 T_d^2 = (L_1 + L_2 T_d)(L_1 + 3L_2 T_d) \quad (3-107)$$

$$x_3 = 2L_1 L_2 + 3L_2^2 T_d = L_2(2L_1 + 3L_2 T_d) \quad (3-108)$$

$$x_4 = L_2^2 \quad (3-109)$$

(3) 有序-无序过程  ${}_rG_m$  的计算(据 Berman, 1988)

$$\begin{aligned} C_{p,m}(\text{Disordering}, p^0, T) \\ = d_0 + 2d_1 T^{1/2} + d_2 T^{-2} + d_3 T + d_4 T^2 \end{aligned} \quad (3-110)$$

$$\begin{aligned} {}_rH_m(\text{Disordering}, p^0, T) \\ = d_0(T - t) + 2d_1(T^{1/2} - t^{1/2}) - d_2(T^{-1} - t^{-1}) \\ + (d_3/2)(T^2 - t^2) + (d_4/3)(T^3 - t^3) \end{aligned} \quad (3-111)$$

$$\begin{aligned} {}_rS_m(\text{Disordering}, p^0, T) \\ = d_0(\ln T - \ln t) - 2d_1(T^{-1/2} - t^{-1/2}) - (d_2/2)(T^{-2} - t^{-2}) \end{aligned}$$

$$+ d_3(T^2 - t^2) + (d_4/2)(T^3 - t^3) \quad (3-112)$$

$${}_rV_m(\text{Disordering}, p, T)$$

$$= {}_rH_m(\text{Disordering}, p^0, T) / d_5 \quad (d_5 \neq 0) \quad (3-113)$$

特别地, 当  $d_5 = 0$  时, 令

$${}_rV_m(\text{Disordering}, p, T) = 0 \quad (3-114)$$

当  $T < T_D$  或  $T > T_D$  时  ${}_rG_m(\text{Disordering}, p, T)$  可按下式计算:

$${}_rG_m(\text{Disordering}, p, T)$$

$$= {}_rH_m(\text{Disordering}, p^0, T) - T {}_rS_m(\text{Disordering}, p^0, T)$$

$$+ {}_rV_m(\text{Disordering}, p, T)(p - p^0) \quad (t < T < T_D)$$

$$(3-115)$$

$${}_rG_m(\text{Disordering}, p, T)$$

$$= {}_rG_m(\text{Disordering}, p, T_D)$$

$$- (T - T_D) {}_rS_m(\text{Disordering}, p^0, T_D) \quad (T > T_D)$$

$$(3-116)$$

其中  $t$  为无序过程开始时的参考温度,  $T_D$  为完全无序时的温度。

### 3.3.4 单变度曲线的计算

单变度曲线的计算实质上就是相平衡或化学平衡的计算. 对于这个问题, 原则上有多种算法可供选择. 如 Gibbs 自由能最小化方法就是非常有名的一种算法, 其特点是: 具有普遍性, 但计算过程比较复杂, 难于掌握. 另一种比较常见的算法是求解平衡条件下反应的 Gibbs 自由能方程

$${}_rG_m(p, T, X, \dots) = 0 \quad (3-117)$$

这种算法的特点是, 算法本身比较简洁, 易于理解和掌握, 但必须要求出所有有关的反应方程式. 此处只对这两类方法中比较常见的方法作简单介绍.

#### (1) Gibbs 自由能最小化方法

Gibbs 自由能最小化法包括许多种比较具体的算法, 如 Lagrange 待定乘因子法、元素势法、化学势最小约束法, 等等.

### Lagrange 待定乘因子法

在此法的各种具体算法中, Lagrange 待定乘因子法可能是最基本的算法之一, 其基本原理可参见许志宏和王乐珊(1987)、赵慕愚(1988)的专著. 作者拟在此处对这一原理做稍微完整一些的介绍和引伸.

一般而言, 体系的总 Gibbs 自由能可以表达为

$$G = \sum_k \sum_j \mu_{j,k} n_{j,k} \quad (3-118)$$

其中,  $n_{j,k}$ ,  $\mu_{j,k}$  分别为组分  $j$  在第  $k$  相中的物质的量和化学势. 对此式两边进行微分即得

$$dG = \sum_k \sum_j n_{j,k} d\mu_{j,k} + \sum_k \sum_j \mu_{j,k} dn_{j,k} \quad (3-119)$$

对体系中的每一相, 在等温等压条件下应用 Gibbs-Duhem 定理可得

$$\sum_j n_{j,k} d\mu_{j,k} = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (3-120)$$

$$\left[ \sum_k \sum_j n_{j,k} d\mu_{j,k} \right] = 0 \quad (3-121)$$

进而可得

$$dG = \sum_k \sum_j \mu_{j,k} dn_{j,k} \quad (2-122)$$

众所周知, 多元多相体系中物质的转移过程要受到质量守恒定律的制约. 这种制约关系可以简单地以下式表示:

$$\sum_j \sum_k n_{j,k} = v_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (3-123)$$

$$dv_i = \sum_j \sum_k dn_{j,k} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (3-124)$$

其中,  $\nu_i$ ,  $n_i$  分别为组分  $j$  中元素  $i$  的化学计量数和整个体系中原子  $i$  的总的物质的量.

在物质发生相转移的过程中, 体系的总 Gibbs 自由能可以用

下式表示:

$$dG = \sum_m \sum_j \mu_{j,k} dn_{j,k} - \sum_i \lambda_i \sum_j \sum_k \nu_{ij} dn_{j,k} \quad (3-125)$$

即

$$\begin{aligned} dG &= \sum_k \sum_j \mu_{j,k} dn_{j,k} - \sum_k \sum_j \sum_i \lambda_i \nu_{ij} dn_{j,k} \\ &= \sum_k \sum_j \left[ \mu_{j,k} - \sum_i \lambda_i \nu_{ij} \right] dn_{j,k} \end{aligned} \quad (3-126)$$

其中,  $\lambda_i$  即为元素  $i$  的 Lagrange 乘因子. 原则上, 它可以是任意有限值. 但是, 当体达到平衡时, 它只有取惟一有限值. 这一有限值可以根据体系平衡时总 Gibbs 自由能最低这一条件而求得. 根据多元函数的极值条件可得:

$$\mu_{j,k} - \sum_i \lambda_i \nu_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots; k = 1, 2, 3, \dots) \quad (3-127)$$

对于液态、固态溶液或气体及超临界流体混合物相中的组分  $j$ , (3-127) 式可化为

$$\mu_{j,k} = \mu_j = \mu_j^0(T, p) + RT \ln X_j + RT \ln \gamma_j = \sum_i \lambda_i \nu_{ij} \quad (3-128)$$

$$X_j \gamma_j = \exp \left[ - \mu_j^0(T, p) / RT + \sum_i \lambda_i \nu_{ij} / RT \right] \quad (3-129)$$

其中,  $X_j$ ,  $\gamma_j$ ,  $\mu_j^0(T, p)$  分别为组分  $j$  的摩尔分数、活度系数、标准态化学势(温度为  $T$ 、压力为  $p$  时的纯态的化学势). 对于气体或超临界流体混合物中的组分  $j$ , 上式可进一步化为:

$$\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln p_j + RT \ln X_j + RT \ln \gamma_j = \sum_i \lambda_i \nu_{ij} \quad (3-130)$$

$$p_j X_j \gamma_j = \exp \left[ - \mu_j^0(T) / RT + \sum_i \lambda_i \nu_{ij} / RT \right] \quad (3-131)$$

其中,  $\mu_j^0(T)$  为气体标准态(温度为  $T$ 、压力为  $p^0$ ) 的化学势.

元素势法 (据过明道等(1997))

Powell et al. (1959) 最先提出此法, 后来, Reynolds(1986) 对其加以完善, 并建立了相应的大型通用程序. 过明道等(1997) 将此程序小型化, 使之能在 PC 机上使用, 并扩展了其计算功能, 使之更适合于燃烧和污染物排放的计算. 这里所谓的“元素势”意思就是元素的化学势, 也就是某一组分所含的 1 mol 某元素原子对组分总化学势的贡献. 此法的基本理论依据是任一组分的摩尔分数与该组分所含各元素势之间存在的一种关系式:

$$X_j = \exp\left[-\frac{\mu^0_j(T, p)}{RT} + \sum_i \nu_{ij} \frac{\mu_i}{RT}\right] \quad (3-132)$$

其中  $\mu_i$  即所谓的组分  $j$  中元素  $i$  的元素势.

元素势法实际上是 Gibbs 自由能最小化方法的发展, 其优点是: 求解变量少, 速度快, 精度高; 能够计算微量组分, 而且不会出现负的摩尔分数(过明道等, 1997). 需要指出的是, 过明道等(1997) 计算所用的如下公式实际上是上式的近似形式.

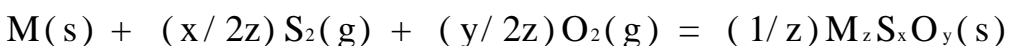
$$X_j = \exp\left[-\frac{\mu^0_j(T, p)}{RT} + \sum_i \nu_{ij} \frac{\mu_i}{RT}\right] \quad (3-133)$$

### 化学势最小约束法(据张传福、钟大龙, 1996)

Bale, Melancon & Pinho(1981)、Bale & Pelton(1986) 根据 Gibbs 自由能最小化原理提出了化学势最小约束法, 并将其用于优势区相图的计算和绘制. 此法是自由能最小化方法的一种发展, 适合于一元或准一元体系的平衡计算. 张传福、钟大龙(1996) 根据这一方法开发了优势区相图的自动绘制软件. 现对他们的算法作一简单介绍.

在冶金相平衡计算中, 有一些多元体系可以按一元体系处理. 如: 金属元素  $M$  出现于所有相中, 此时,  $M$  即被看作基本元素(即“优势元素”), 其它元素(如  $S$  和  $O$  等) 即被视为配合元素, 各相在任意状态(包括标准状态)下相对于纯物质稳定态的 Gibbs 自由能变  $\Delta_r G$  均可按 1 mol 纯金属  $M$  的量进行折算.

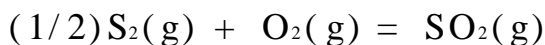
如对于任一反应



$rG$  的通式可以表示为

$$rG = rG^0 + (1/z)RT \ln a(M_z S_x O_y) - (1/2z)RT [x \ln p(S_2) + y \ln p(O_2)] \quad (3-134)$$

考虑到反应



存在平衡关系式

$$\ln K = \ln p(SO_2) - \ln p(O_2) - (1/2) \ln p(S_2) \quad (3-135)$$

从而可得

$$rG = a_i X + b_i Y + c_i \\ [X = \ln p(O_2); \quad Y = \ln p(SO_2)] \quad (3-136)$$

在相图中的任意一点, 根据 Gibbs 自由能值越小的相越稳定这一原理, 通过一定的热力学计算即可确定稳定相(张传福、钟大龙(1996)对“组分”与“相”未加严格的区别, 为此, 作者据其文意作了更动). 在具体算法上, 坐标网点算法、单变线算法和不变点(无变度点)算法是其中比较基本的几种:

**坐标网点算法** 通过计算确定相图平面每一点上最稳定的相, 即  $rG$  最小的相. 当所有坐标网点最稳定的相都确定了之后, 将相界标志在属于不同相的 2 个相邻网点之间(即可得到单变平衡线). 此法的运算量随组分数和相数的增加而剧增.

**单变线算法** 稳定单变线的计算依据两平衡相的 Gibbs 自由能相等; 并且没有第三相在此点的  $G$  更小. 因此, “核实一条单变平衡线(或其中一部分)是比较费时的, 不比计算不变点简单”.

**不变点算法** 三相之间存在不变点的条件是: 三相的  $G$  相等, 没有其它相在此点具有更低的  $G$ . 具有 2 个共同相的不变点可以连成单变线. 这种算法可以绘出很精确的相图, 但所需机时与组分数的立方成正比.

## (2) 平衡方程求解法

相平衡或化学平衡计算所依据的基本方程大体上可以分为以

下几类:

### 平衡方程的选择

(i) 等温等压下的一般性平衡方程

$${}_rG_m = 0 \quad (p = \text{constant}; T = \text{constant}) \quad (3-137)$$

无论是简单体系, 还是复杂体系, 只要体系在等温等压下处于平衡状态, 这一方法都是普遍有效的.

(ii) Clapeyron 方程

$$dp/dT = {}_rS_m / {}_rV_m \quad (3-138)$$

固-固平衡  $p$ - $T$  曲线的平衡计算一般常用这种方法.

(iii) Van't Hoff 等压方程

$$[ \ln K / T ]_p = {}_rH_m / RT^2 \quad (3-139)$$

(iv) 平衡常数方程

$$\ln Q = \ln K = \text{常数}(T, p \text{ 恒定}) \quad (3-140)$$

(v)  ${}_rG_m$  或  $\ln K$  的线性加和方程

$${}_rG_{m(3)} = {}_1{}_rG_{m(1)} + {}_2{}_rG_{m(2)} \quad (3-141)$$

$$K_3 = {}_1\ln K_1 + {}_2\ln K_2 \quad (3-142)$$

(vi) 相平衡条件和 Gibbs-Duhem 方程

此法又称为 Gibbs-Duhem 方法或微分(矩阵)解析法. 鉴于前文已作过介绍, 此处不再重复.

### 平衡方程的求解方法

相平衡或化学平衡计算的目的是要求出单变度曲线. 原则上讲, 要实现这一目的, 可以使用二分逼近法、快速下降法、牛顿迭代法、Atkin 迭代法、抛物线拟合法等方法中的任一种或将其中几种方法联合使用.

单变度曲线的求解可以有多种算法. 除 Gibbs 自能最小化方法外, 一种比较常见的算法是求解平衡条件下反应的自由能方程

$${}_rG_m(p, T, X, \dots) = 0$$

对于  $p$ - $\log a$ ,  $T$ - $\log a$ ,  $\log a_1$ - $\log a_2$  等相图的计算, 在给定的  $X$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $\log a_1$  值下, 相应的  $\log a$  或  $\log a_2$  通过简单的代数运算即可

求得,相应的运算非常之快. 如果反应不涉及流体相,则计算速度更快. 对于  $p$ - $T$ ,  $p$ - $X$ ,  $T$ - $X$ ,  $X_1$ - $X_2$  等相图的计算,在给定的  $p$ ,  $T$ ,  $X_1$  值下,相应的  $T$ ,  $X$  或  $X_2$  等通常需要用比较复杂的方法才能求得,相应的求解过程要费时得多. 为了加快运算速度,作者在采用二分迭代法的同时,提供了抛物线拟合求解法作为第二种算法选择.

其中二分迭代法的步骤是:

(i) 对于给定的方程  $y(x) = 0$ , 在相图的边界或其附近找到  $y(x)$  值符号相反的两点  $x_1$  和  $x_2$  作为初值,进而求其平均值:  
 $x_0 = (x_1 + x_2) / 2$ ;

(ii) 如果  $y(x_0)$  与  $y(x_1)$  同号,则令  $x_1 = x_0$ , 否则即令  $x_2 = x_0$ ;

(iii) 然后再按上式求下一个  $x_0$ ;

将步骤(ii)和(iii)重复多次,直到  $(x_2 - x_1)$  的绝对值达到要求的精度.

如果在整个相图范围内都找不到  $y(x)$  值符号相反的两点  $x_1$  和  $x_2$ , 则说明曲线 1 和 2 在给定的相图范围内没有交点.

抛物线拟合法的步骤是:

(i) 由任意三对坐标值  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_2, y_2)$ ,  $(x_3, y_3)$  (其中  $x_1 < x_2 < x_3$ ,  $y_1$  与  $y_3$  的符号相反), 求出其相应的抛物线方程  $y = ax^2 + bx + c$  的参数  $a, b, c$ ;

(ii) 由这些参数求出  $y = 0$  时的根  $Root_1, Root_2$ , 并对其进行取舍. 本书作者的取舍方法是: 如果其中某一个根在区间  $[x_1, x_3]$  内, 则此根即为所求根的近似解, 并记之为  $x_0$ ; 否则此根即应弃去;

(iii) 求出  $x = x_0$  时的函数值  $y_0$ , 并比较  $y_0$  和  $y_1$  的符号: 如果二者同号, 则令  $y_1 = y_0, x_1 = x_0$ ; 否则即令  $y_3 = y_0, x_3 = x_0$ ;

(iv) 重复(i) ~ (iii), 直到  $x_3 - x_1$  小于设定的精度.

需要指出的是,上述方程有时是多解的. 碰到这种情况,必须确定所得解是否合理. 我们没有见到文献中有关这方面的论述. 对

于这个问题, 本书作者的做法是分两步处理. 首先进行第一步取舍: 如果某一组解超出了相图计算范围或其符号和大小与其物理化学意义相矛盾, 则此解即应弃之, 否则可暂时留之. 然后根据各组解在后续计算过程中表现的性质进行第二步取舍, 方法是: 对每一组解进行后续计算, 如求解无变度点, 确定无变度点的稳定性等; 如果发现用某一组解能求得比较收敛的无变度点, 那么这一组解即可用于后续的计算和判别过程; 如果用这组解求出的各个交点不收敛, 这组解即可抛弃.

## 第 4 章 多体系相图计算机成图理论

### 4.1 发展现状

20 世纪初以来,特别是近些年来,相平衡图示理论得到了深入的发展.相图本身固有的一系列基本的拓扑性质得到了严格的证明.这些性质为指导、检验及简化复杂相图(特别是多体系相图)计算机成图工作奠定了坚实、可靠的理论基础.

在多体系相图计算机成图理论中,稳定单变度曲线和稳定无变度点的自动判别是十分关键而又棘手的两个问题.对于这些问题,人们提出了许多理论或方法,如 Lagrange 待定乘因子法、点-点淘汰法、线性规划求解法、线淘汰法、压缩法、凸集法、化学势最小约束法、符号函数矩阵法,等等.不过,其中绝大多数都可以归属于 Gibbs 自由能最小化方法.

Perkins, Brown & Berman(1986)、Brown, Berman & Perkins (1988)、Brown & Berman(1989)曾经在 Gibbs 自由能最小化原理的基础上提出了一种算法,并开发出了矿物岩石多体系  $p$ - $T$ - $X$ 、 $p$ - $T$ - $a$  相图的计算机成图软件 Ge0-Calc. 这种算法的适用范围较广,因而已成为相图计算中最为常见的算法之一.这种方法的算法原理比较复杂、难懂.

Vielzeuf & Boivin(1984)以符号函数矩阵为工具,提出了一套简易、完整的理论与算法,解决了简单岩石成因网( $n+3$  相多体系的  $p$ - $T$  相图)中稳定单变度曲线和稳定无变度点的判别问题.在此基础上,程伟基等(1988)进一步改进了岩石成因网上  $n+2$  相组合  $p$ - $T$  线锥构形的理论与算法(本书作者称之为符号函数矩阵法,简称 SFM 法).此法以下面的公式为其热力学依据:

$$G = H - T S + (p - 1) V \quad (4-1)$$

其中,  $G$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $V$  分别为 298 K、1 bar(0.1 MPa) 下反应的 Gibbs 自由能变、焓变、熵变、体积变化。

需要指出的是, (4-1) 式只是个近似公式, 适用于固相体系, 或只能在温压变化范围足够小的条件下使用. 对于含流体相的体系, 这种关系式则无法应用. 这就使得程伟基等(1988)方法的适用范围受到了很大的限制. 另外, 程伟基等(1988)的方法只能指出稳定相及稳定单变度曲线在指定曲线的哪一侧, 而不能确定指定单变度曲线相应的变量区间, 而这一点正是计算机成图过程直接需要的关键信息. 此外, 程伟基等(1988)并未提及如何应用其方法进行无变度体系相图(单个线锥)的计算机成图问题, 也未提及多体系相图(多个线锥组成的网络图)无变度点的判别及计算机成图问题.

有鉴于此, 殷辉安提出(4-2)式作为 SFM 法的普适性热力学依据, 将该法的适用范围由定性描述扩展为定量描写, 建立了一套关于多体系  $p$ - $T$ - $X$  相图的计算机成图新方法(殷辉安, 1992; 殷辉安, 韩文喜, 1996). 在无变度点  $i$  附近的一个狭窄温压范围内, 下式成立:

$${}_rG_m(p, T) = {}_rG_m(p_i, T_i) - {}_rS_m(T - T_i) + {}_rV_m(p - p_i) \quad (4-2)$$

考虑到此法在热力学上的普遍性仍然有限(只能适用于含变量  $p$  或  $T$  的相图), 某些成图过程尚需进一步简化或改进, 作者又对它进行了进一步的扩展和优化, 将其发展为一种简便而又具有普适性的多体系稳定平衡相图计算机成图理论(胡家文, 1998; 胡家文、殷辉安、唐明林, 1997 ; 1999; 2000).

在此, 介绍本书作者在前人工作基础上发展起来的这套新的

胡家文, 殷辉安, 唐明林. 多体系相图计算机成图原理的优化, 第九届全国相图学术会议论文集, 中国物理学会相图专业委员会(北京, 中国地质大学), 1997. 10. 21 ~ 23, 111 ~ 112.

## 4.2 成图理论与方法

对于一个已知化学组成、组分数  $NC$ 、相数  $NP_m$  和所涉及的相(或物种)的多体系而言,其稳定平衡相图的计算机成图过程一般要涉及如下内容: 求出所有可能存在的单变度组合,并配平相应的化学反应方程式; 求出相应的单变度反应的平衡曲线; 求所有可能存在的无变度组合,并确定其相应无变度点在相图中的位置; 确定各单变度曲线与各无变度点之间的从属关系; 确定各单变度曲线在其所属无变度点两侧的相对稳定性; 确定稳定无变度点及其间的公有曲线,联网成图; 对相图中的无变度点、单变度曲线、反应物和产物、坐标轴等进行必要的标记、注释.

### 4.2.1 单变度和无变度相(或物种)组合的产生

关于多体系中可能存在的化学反应的确定,文献中已有两类方法可供采用:最小二乘法(如 Bryan et al., 1969; Vielzeuf & Boivin, 1984)和线性代数法(Finger & Burt, 1972; Brown et al., 1988; 程伟基等, 1988; Ball et al., 1990).与之相应的算法或较繁复,或缺乏具体的算法指导,或只适用于无变度体系;本书作者在前人工作基础上提出的算法与上述算法略有区别,现简介如下.

#### 1. 根据相组合公式求可能存在的相组合总数

设某一  $m$  级多体系由  $1, 2, \dots, NP_m$  相组成,采用集合表示法可记为  $\{1, 2, \dots, NP_m\}$ . 如果该体系中无变度和单变度相组合的相数分别为  $NP_i$  和  $NP_u$ ,则由 Gibbs 相律公式(1-5)可知:

$$NP_i = NC + K - R \quad (4-3)$$

$$NP_u = NC + K - R - 1 \quad (4-4)$$

$$NP_m - NP_i = m \quad (4-5)$$

$$NP_m - NP_u = m + 1 \quad (4-6)$$

$$NP_i - NP_u = 1 \quad (4-7)$$

该体系的任一个无变度或单变度相组合均可由上述的  $NP_m$  相组合去掉某些相应相而得到, 这些被去掉的相称为缺失相. 由于任一无变度或单变度相组合与其相应的缺失相之间存在着——对应关系, 因此, 各无变度或单变度相组合均可由其相应的缺失相来标记, 此即 Schreinemarkers 标记法. 该法以将缺失相置于括号中的方式标记相组合, 其标记形式为:  $(A_1, A_2, \dots)$ ; 其中  $A_1, A_2, \dots$  为缺失相的标记. 本书所用的正是这种标记法.

需要指出的是, 只要特定相组合  $(A_1, A_2, \dots)$  中的相标记没有增减, 不论其中相标记的次序如何改变, 则新的相组合标记和原先的相组合标记代表的是相同的相组合. 也就是说, 新旧相组合标记及其所代表的相组合分别都是等价的. 为方便起见, 此处对任一无变度相组合及其在相图中对应的无变度点均采用相同的标记; 任一单变度相组合及其相应的单变度反应、单变度曲线也均采用相同的标记. 不仅如此, 而且就本书而言, 在用到它们时, 将不再对它们加以区别.

根据数学上的组合律可知, 一个  $m$  级  $NP_m$  相多体系所包含的可能的无变度组合的总数(也即可能存在的无变度点的总数)为:

$$NIP = NP_m! / [NP_i! (NP_m - NP_i)!] = NP_m! / (NP_i! m!) \quad (4-8)$$

该体系所包含的可能的单变度相组合的总数  $NUC$ (也即可能的单变度反应或单变度曲线的总数)为:

$$\begin{aligned} NUC &= NP_m! / [NP_u! (NP_m - NP_u)!] \\ &= NP_m! / [NP_u! (m + 1)!] \end{aligned} \quad (4-9)$$

该体系中任一无变度相组合所包含的可能的单变度相组合的总数为:

$$NUC_i = NP_i! / [NP_u! (NP_i - NP_u)!] = NP_i \quad (4-10)$$

在某一个特定的体系中, 实际存在的无变度或单变度相组合

的总数可能会小于上述数学上的理论计算值. 比如, 对于常温常压下的三元体系  $KCl-MgCl_2-H_2O$ , 实际上根本不存在缺失水相(溶液相)的无变度及单变度组合. 另外, 在相图上, 有些属于同一无变度相组合的各条单变度曲线实际上无法相交于一点, 从而使真正有意义的无变度组合总数少于理论允许值(具体实例可参见: 殷辉安、韩文喜, 1996).

## 2. “相依序缺失法”求可能存在的相组合

对于任一  $m$  级  $NP_m$  相多体系, 各个无变度或单变度相组合可按殷辉安、韩文喜(1996)所提出的“相依序缺失法”来产生:

### (1) 无变度相组合( $i, j, k, \dots, q$ )的确定方法:

总计  $m$  次取缺失相, 每次取一相; 对后面  $m-1$  次取缺失相的要求是: 每次所取的缺失相的编号总是大于前面所取的缺失相的编号.

$i = 1, 2, \dots, NP_m$	第 1 次
$j = 1, 2, \dots, NP_m(j > i)$	第 2 次
$k = 1, 2, \dots, NP_m(k > i, k > j)$	第 3 次
...	...
$q = 1, 2, \dots, NP_m(q > i, q > j, q > k, \dots)$	第 $m$ 次

### (2) 单变度相组合( $i, j, k, \dots, q, r$ )的确定方法:

总计  $m+1$  次取缺失相, 每次取一相; 对后面  $m$  次取缺失相的要求是: 每次所取的缺失相的编号总是大于前面所取的缺失相的编号.

$i = 1, 2, \dots, NP_m$	第 1 次
$j = 1, 2, \dots, NP_m(j > i)$	第 2 次
$k = 1, 2, \dots, NP_m(k > i, k > j)$	第 3 次
...	...
$q = 1, 2, \dots, NP_m(q > i, q > j, q > k, \dots)$	第 $m$ 次
$r = 1, 2, \dots, NP_m(r > i, r > j, r > k, \dots, r > q)$	第 $m+1$ 次

用这种方法产生 3 元 6 相体系(Ant-En-Qz-Ta-Pe-H<sub>2</sub>O) 的无变度及单变度相组合的过程如下:

相	Ant	En	Qz	Ta	Pe	W
编号	1	2	3	4	5	6

无变度相组合的产生

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
2, 3, 4, 5, 6	1, 3, 4, 5, 6	1, 2, 4, 5, 6	1, 2, 3, 5, 6	1, 2, 3, 4, 6	1, 2, 3, 4, 5

单变度相组合的产生

反应	相组合	反应	相组合	反应	相组合	反应	相组合	反应	相组合
(1, 2)	3, 4, 5, 6								
(1, 3)	2, 4, 5, 6	(2, 3)	1, 4, 5, 6						
(1, 4)	2, 3, 5, 6	(2, 4)	1, 3, 5, 6	(3, 4)	1, 2, 5, 6				
(1, 5)	2, 3, 4, 6	(2, 5)	1, 3, 4, 6	(3, 5)	1, 2, 4, 6	(4, 5)	1, 2, 3, 6		
(1, 6)	2, 3, 4, 5	(2, 6)	1, 3, 4, 5	(3, 6)	1, 2, 4, 5	(4, 6)	1, 2, 3, 5	(5, 6)	1, 2, 3, 4

按这种方法确定的任一无变度或单变度相组合经常会有若干个等价的相组合标记, 如上述的单变度组合{3, 4, 5, 6}就对应于两个等价的标记: (1, 2) 和 (2, 1). 在实际计算中, 可将任一标记对应的相组合的物理、化学性质直接赋给其等价标记所对应的相组合, 这样可以大大减少运算量(参见表 4-1).

表 4-1 3 元(MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)6 相(1 级)多体系  
(Ant-En-Qz-Ta-Pe-H<sub>2</sub>O)的相组合

无变度点 IP、单变度反应 R、相(或物种)P 构成的矩阵 IRP										化学反应方程式
IP		R		P						
顺序	标记	顺序	标记	Ta	En	Q	H <sub>2</sub> O	Fo	Ant	
1	(1)	1	(1, 2)	0	0	9	2	7	- 2	Ant= 9Q+ 2H <sub>2</sub> O+ 7Fo
		2	(1, 3)	0	9	0	2	- 2	- 2	2Ant+ 2Fo= 2H <sub>2</sub> O+ 9Fo
		3	(1, 4)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
		4	(1, 5)	0	7	2	2	0	- 2	2Ant= 7En+ 2Q+ 2H <sub>2</sub> O
		5	(1, 6)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
2	(2)	1	(1, 2)	0	0	9	2	7	- 2	Ant= 9Q+ 2H <sub>2</sub> O+ 7Fo
		2	(2, 3)	9	0	0	- 4	4	- 5	4H <sub>2</sub> O+ 5Ant= 9Ta+ 4Fo
		3	(2, 4)	1	0	2	0	2	- 1	Ant= Ta+ 2Q+ 2Fo
		4	(2, 5)	7	0	- 4	- 4	0	- 3	4Q+ 4H <sub>2</sub> O+ 3Ant= 7En
		5	(2, 6)	2	0	- 5	- 2	3	0	5Q+ H <sub>2</sub> O+ 3Fo= 2Ta
3	(3)	1	(1, 3)	0	9	0	2	- 2	- 2	2Ant+ 2Fo= 2H <sub>2</sub> O+ 9Fo
		2	(2, 3)	1	0	0	- 4	4	- 5	4H <sub>2</sub> O+ 5Ant= 9Ta+ 4Fo
		3	(3, 4)	9	2	0	0	0	1	Ant= Ta+ 2En
		4	(3, 5)	9	2	0	0	0	1	Ant= Ta+ 2En
		5	(3, 6)	- 2	5	0	2	- 2	0	2Ta+ 2Fo= 5En+ 2H <sub>2</sub> O
4	(4)	1	(1, 4)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
		2	(2, 4)	1	0	2	0	2	- 1	Ant= Ta+ 2Q+ 2Fo
		3	(3, 4)	1	2	0	0	0	- 1	Ant= Ta+ 2En
		4	(4, 5)	1	2	0	0	0	- 1	Ant= Ta+ 2En
		5	(4, 6)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
5	(5)	1	(1, 5)	0	7	2	2	0	- 2	Q+ Fo= En
		2	(2, 5)	7	0	- 4	- 4	0	- 3	4Q+ 4H <sub>2</sub> O+ 3Ant= 7En
		3	(3, 5)	1	2	0	0	0	- 1	Ant= Ta+ 2En
		4	(4, 5)	1	2	0	0	0	- 1	Ant= Ta+ 2En
		5	(5, 6)	2	- 3	- 2	- 2	0	0	3En+ 2Q+ 2H <sub>2</sub> O= 2Ta
6	(6)	1	(1, 6)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
		2	(2, 6)	2	0	- 5	- 2	- 3	0	5Q+ H <sub>2</sub> O+ 3Fo= 2Ta
		3	(3, 6)	- 2	5	0	2	- 2	0	2Ta+ 2Fo= 5En+ 2H <sub>2</sub> O
		4	(4, 6)	0	1	- 1	0	- 1	0	Q+ Fo= En
		5	(5, 6)	2	- 3	- 2	- 2	0	0	3En+ 2Q+ 2H <sub>2</sub> O= 2Ta

注：此表中数据来自韩文喜(1993)。

#### 4. 2. 2 矩阵反演法产生并配平化学反应方程式

考虑到化学反应式本身就是相或物种间化学计量关系的一种线性表达式, 因此, 反应式中化学计量数的计算可以用矩阵反演法

来实现(韩文喜, 1993; 殷辉安和韩文喜, 1996).

根据矩阵反演理论, 对于矩阵方程

$$AX = Y \quad (4-11)$$

如果矩阵 A 是非奇异的, 则此方程的解 X 可以表示为:

$$X = A^{-1}Y \quad (4-12)$$

其中,  $A^{-1}$  是 A 的逆矩阵.

为了确定各反应式中各相或物种的化学计量数, 首先需要建立一个矿物的组成矩阵 MC. 按照习惯, 该矩阵以氧化物表示的体系组分为基底, 其行元素为各相或物种中某一种氧化物的化学计量数; 其列向量  $C^j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) 表示各相(或物种)与基底在组成上的化学计量关系, 即列元素为某一相或物种中各种氧化物的化学计量数. 以 3 元 ( $MgO-SiO_2-H_2O$ ) 6 相体系 (Ta-En-Fo-Qz- $H_2O$ -Ant) 为例, 按这种方法所得到的矿物组成矩阵即为:

$$MC = \begin{matrix} & \text{Ta} & \text{En} & \text{Fo} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} & \text{Ant} \\ \text{MgO} & \left[ \begin{array}{cccccc} 3 & 2 & 2 & 0 & 0 & 7 \end{array} \right. \\ \text{SiO}_2 & \left. \begin{array}{cccccc} 4 & 2 & 1 & 1 & 0 & 8 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{cccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] \end{matrix}$$

由于矩阵反演法直接求解的是某一特定单变度反应式的化学计量数, 因而其所需的矩阵应该是一个特定单变组合的矿物组成矩阵. 由于与各反应相应的单变度相组合比其所属的  $m$  级多体系少  $m+1$  个相(或物种), 因而其对应的矿物组成矩阵必为其所属多体系矿物组成矩阵 MC 的子矩阵. 从 MC 中除去某一单变组合缺失相(或物种)所在列(共  $m+1$  列)的各元素即可得到这个单变组合的矿物组成矩阵, 并简记为 MC.

从矩阵 MC 中任取  $NC$  列元素组成新矩阵 D. 然后求出 D 的逆矩阵  $D^{-1}$ , 再以  $D^{-1}$  左乘矩阵 MC, 可得矩阵 R. 从 R 中除去所选的  $NC$  列元素后, 由剩余列元素即可将剩余列的对应相(或物种)表达为所选各列对应相(或物种)的线性组合, 其中的组合系数就是剩余列各元素的值. 这样, 就有:

$$MC = \begin{matrix} & \text{Ta} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} & \text{Ant} \\ \text{MgO} & \left[ \begin{array}{cccc} 3 & 0 & 0 & 7 \end{array} \right. \\ \text{SiO}_2 & \left. \begin{array}{cccc} 4 & 1 & 0 & 8 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] \end{matrix}$$

$$D = \begin{matrix} & \text{Ta} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} \\ \text{MgO} & \left[ \begin{array}{ccc} 3 & 0 & 0 \end{array} \right. \\ \text{SiO}_2 & \left. \begin{array}{ccc} 4 & 1 & 0 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & \text{MgO} & \text{SiO}_2 & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ta} & \left[ \begin{array}{ccc} 1/3 & 0 & 0 \end{array} \right. \\ \text{Qz} & \left. \begin{array}{ccc} -4/3 & 1 & 0 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{ccc} -1/3 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & \text{Ta} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} & \text{Ant} & & & & \\ \text{MgO} & \left[ \begin{array}{cccc} 3 & 0 & 0 & 7 \end{array} \right. & = & \left[ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 7/3 \end{array} \right. & \text{Ta} \\ \text{SiO}_2 & \left. \begin{array}{cccc} 4 & 1 & 0 & 8 \end{array} \right] & & \left. \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 0 & -4/3 \end{array} \right] & \text{Qz} \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] & & \left. \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 1 & -4/3 \end{array} \right] & \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$$

$$D^{-1} \cdot MC = R$$

上述运算实际上可以改进为下面的等价运算：从矩阵 MC 中任取 NC 列元素组成新矩阵 A, 余下的一列元素组成矩阵 Y; 然后求 A 的逆矩阵  $A^{-1}$ , 再以  $A^{-1}$  左乘矩阵 Y. 如此而行, 即可将剩余列的对应相(或物种)表达为所选各列对应相(或物种)的线性组合.

$$MC = \begin{matrix} & \text{Ta} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} & \text{Ant} \\ \text{MgO} & \left[ \begin{array}{cccc} 3 & 0 & 0 & 7 \end{array} \right. \\ \text{SiO}_2 & \left. \begin{array}{cccc} 4 & 1 & 0 & 8 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & \left. \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] \end{matrix},$$

$$A = \begin{matrix} & \text{Ta} & \text{Qz} & \text{H}_2\text{O} \\ \text{MgO} & \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \text{SiO}_2 & \begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \text{H}_2\text{O} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}, \quad Y = \begin{matrix} & \text{Ant} \\ \text{MgO} & \begin{bmatrix} 7 \end{bmatrix} \\ \text{SiO}_2 & \begin{bmatrix} 8 \end{bmatrix} \\ \text{H}_2\text{O} & \begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{MgO} & \text{SiO}_2 & \text{H}_2\text{O} & & \text{Ant} & & \text{Ant} \\ \text{Ta} & \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \end{bmatrix} & & & \text{MgO} & \begin{bmatrix} 7 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 7/3 \end{bmatrix} \text{Ta} \\ \text{Qz} & \begin{bmatrix} - & 4/3 & 1 & 0 \end{bmatrix} & & & \text{SiO}_2 & \begin{bmatrix} 8 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} - & 4/3 \end{bmatrix} \text{Qz} \\ \text{H}_2\text{O} & \begin{bmatrix} - & 1/3 & 0 & 1 \end{bmatrix} & & & \text{H}_2\text{O} & \begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} - & 4/3 \end{bmatrix} \text{H}_2\text{O} \end{matrix} =$$

$$A^{-1} \cdot Y = X$$

即  $1 \text{ Ant} = 7/3 \text{ Ta} - 4/3 \text{ Qz} - 4/3 \text{ H}_2\text{O}$

或  $3 \text{ Ant} = 4 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O} = 7 \text{ Ta}$

上述过程的实质就是：先从指定的单变组合任取  $NC$  个相作新基底, 再对  $A$  进行基底变换操作, 从而将剩余的那个相表达为新基底的线性组合.

#### 4.2.3 公共平衡关系法确定指定相图空间中无变度点的位置

无变度点实际上就是属于同一无变度组合的各条单变度曲线的公共交点, 即在此点坐标值相应的物理化学条件下, 各个相关的单变度反应均可达到平衡. 因此, 求无变度点的问题本质上也就是求这些曲线的交点问题. 从数学和热力学解的角度来看, 求解这种公共平衡关系的方法是成熟的, 但由于问题的复杂性, 在具体求算过程中仍有一些技巧可使运算得到简化或易于实现.

一般而言, 两条单变度曲线在相图坐标平面内的相对位置关系可能有 4 种情况: 曲线相交于一点; 曲线相交于两点; 曲线相切于一点; 曲线没有交点.

事实上, 曲线相切的可能性极小, 可以不予考虑. 如果两条曲线出现两个交点(这种情况的可能性一般也很小), 就需要从中确定或筛选出真正的无变度点. 其具体处理方法是: 将 2 个交点的

坐标值分别代入相应无变度组合所属的各个单变度反应的平衡方程  $rG_m = 0$  ( $p, T$  值一定); 如果各个方程均能成立(即  $rG_m = 0$ ), 则该点即为真正的无变度点; 否则, 如果其中有一个方程不成立(即在  $p, T$  值一定的条件下,  $rG_m = 0$  这一关系式不成立), 此时可舍去相应的交点. 如果两条曲线没有交点, 则说明在指定的相图空间中不存在相应的无变度点; 也就是说, 相应的无变度组合只是数学意义上的无变度组合, 而不是具有热力学意义的无变度平衡组合(殷辉安、韩文喜, 1996).

关于单变度曲线交点的求解, 也可采用坐标差方程求解法:

$$dy(x) = y_2(x) - y_1(x) = 0 \quad (4-13)$$

其中  $x$  为相图上曲线 1 和 2 的某一坐标值,  $y_1(x)$  和  $y_2(x)$  分别为曲线 1 和 2 在  $x$  处的另一坐标值. 具体方法是:

#### (1) 曲线交点有无的判断

逐点计算曲线 1 和 2 的坐标值之差  $dy(x_1)$  和  $dy(x_2)$  (其中  $x_1 < x_2$ ), 并比较其符号的异同. 如果二者反号, 则在区间  $[x_1, x_2]$  内至少会有一点使方程  $dy(x) = 0$  成立, 此时记下  $x_1$  和  $x_2$  的值; 否则, 即可认为曲线 1 和 2 在区间  $[x_1, x_2]$  内没有交点.

#### (2) 曲线交点的求解

以  $dy(x_1)$ 、 $dy(x_2)$  作初值, 用二分迭代法或抛物线拟合法求出上述坐标差方程在区间  $[x_1, x_2]$  内的解.

此法与前一方法有异有同. 前一方法也是依据曲线坐标差的符号来判断交点的有无, 但在求交点时没有提供抛物线拟合法, 而且是一边计算曲线坐标, 一边用二分法求曲线交点.

上述方法可以在求解过程中剔除一些热力学上不存在的无变度点, 从而省去一些不必要的计算. 显然, 上述无变度点的求解方法——“公共平衡关系求解法”区别于基于 Gibbs 自由能最小化方法的诸多文献方法.

### 4.2.4 单变度曲线在其相应无变度点两侧相对稳定性的判别

对于一个尚未计算出来的线锥, 根据化学成分图解和

Schreinemakers 法则, 可以得到四种可能构形, 其中左形线锥和右形线锥各有两种见图 4-1. 它们分别是:

- 由单变度曲线稳定部分构成的左形线锥;
- 由单变度曲线介稳部分构成的左形线锥;
- 由单变度曲线稳定部分构成的右形线锥;
- 由单变度曲线介稳部分构成的右形线锥.

其中 (1) 和 (2)、(3) 和 (4) 分别互为旋转( $180^\circ$ )对称构形, (1) 和 (3)、(2) 和 (4) 分别互为镜像对称构形, 如图 4-1 所示. Schreinemakers 法则无法对这些构形作出合理的判断. 要对这些构形作出判断, 必须依靠一定的热力学数据或物理、地质、化学等领域的知识或经验.

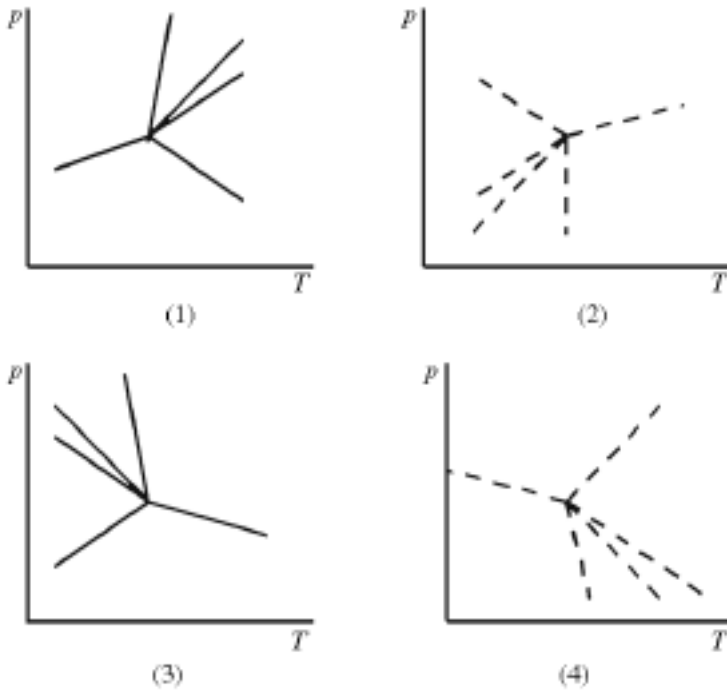


图 4-1 Schreinemakers 线锥的 4 种可能构形

对于一个业已计算出来的、稳定和介稳部分未加区分的线锥, 根据 Schreinemakers 法则可以得到具有旋转对称性的两种可能线锥. 如果其中的某一种是由单变度曲线的稳定部分构成的, 则另一种必是由单变度曲线介稳部分构成的. 但是, Schreinemakers 法则本身无法确定实际线锥的构形到底是其中的哪一种.

# 1. 单变度曲线排列格式的判别方法——SFM 法

## (1) 理论依据

设有一热力学上存在的  $n$  元  $N$  相(或物种)无变度组合由下述各相组成:  $P_1, P_2, \dots, P_N$ . 若其中某一相如相  $P_i$  缺失, 则相应的单变度相组合、单变度反应、单变度曲线均记为  $(P_i)$ . 根据相依序缺失法及上述的矩阵反演法, 可以产生配平与此无变度组合相应的各个单变度反应(关于  $n$  元  $N$  相的概念及(1-5)式中所用符号的统一问题, 已在 1. 1. 3 节中做了说明).

单变度反应的  ${}_rG_m(i)$  与相图坐标变量间的微分关系式

首先, 根据热力学平衡关系容易求得相图中与上述无变度组合相应的无变度点. 然后, 对任一单变度反应  $(P_i)$ , 求出其  ${}_rG_m(i)$  在无变度点处的偏导数:

$${}_rG_m(i, X_q) = [{}_rG_m(i) / X_q]_{X_c} \quad (c = 1, 2, \dots; c \neq q) \quad (4-14)$$

式中,  $X_q$  可以是  $p, T, x, a, \ln a, f, \ln f, \mu, E, \text{pH}$  值等热力学强度变量中的任意一种,  $X_c$  为上述变量中独立于  $X_q$  的热力学变量. 这样在无变度点处即有:

$$d {}_rG_m(i) = {}_rG_m(i, X_q) dX_q \quad (dX_c = 0; c = 1, 2, \dots; c \neq q) \quad (4-15)$$

不过, 由于下文只用到它的符号函数值, 所以这里不必去追求  ${}_rG_m(i, X_q)$  的数值精度. 由于这个缘故, 导数  ${}_rG_m(i, X_q)$  就可以用相应的差分或能代表其符号的一个因子来代替. 对于  $p$ - $T, p$ - $X, T$ - $X, X_1$ - $X_2$  等相图,  ${}_rG_m(i, X_q)$  的解析表达式往往非常复杂, 这时如用差分法来确定  ${}_rG_m(i, X_q)$  的符号, 则只需调用函数  ${}_rG_m(i)$  的两个计算值, 这一步在程序中非常易于实现. 对于  $p$ - $\ln a, T$ - $\ln a, \ln a_1$ - $\ln a_2, p$ - $\ln f, T$ - $\ln f, T$ - $\mu, p$ - $\mu, \mu$ - $\mu$  等相图,  ${}_rG_m(i, X_q)$  的正负号十分易于确定. 如对于含混合流体相、固溶体或电解质溶液的封闭体系, 就求导过程而言, 若组分 1, 2 的化学



表 4-2 曲线( $P_B$ )和相  $P_B$  在曲线( $P_i$ ) 两侧 的分布规律

$rG_m(i, X_q)$	$B(i)$	$rG_m(i, X_q) \times B(i)$	曲线( $P_B$ )	相 $P_B$
+	+	+	在高 $X_q$ 值一侧	在低 $X_q$ 值一侧
+	-	-	在低 $X_q$ 值一侧	在高 $X_q$ 值一侧
-	+	-	在低 $X_q$ 值一侧	在高 $X_q$ 值一侧
-	-	+	在高 $X_q$ 值一侧	在低 $X_q$ 值一侧

### 判别方法

基于以上讨论,可产生如下的简单判别方法.

(i) 作如下的化学计量数符号函数矩阵 SN (Stoichiometric Number), 其中元素  $SN(i, j)$  为反应( $P_i$ )中第  $j$  相  $P_j$  的化学计量数的符号函数值, 其正负号规约依照习惯, 即对反应物为负, 对生成物为正. 与文献方法不同的是, 此处并不要求将  $P_i$  或( $P_i$ ) 严格地按无变度点处各曲线斜率的大小有序排布, 因而相应的判别程序可大大简化.

SN	$P_1$	$P_2$	...	$P_N$
( $P_1$ )	0	$SN(1, 2)$	...	$SN(1, N)$
( $P_2$ )	$SN(2, 1)$	0	...	$SN(2, N)$
...	...	...	...	...
( $P_N$ )	$SN(N, 1)$	$SN(N, 2)$	...	0

(ii) 取各个  $rG_m(i, X_q)$  的符号函数值  $Sgn[rG_m(i, X_q)]$ , 再计算:

$$X_q(i, j) = Sgn[rG_m(i, X_q)] \times SN(i, j) \quad (i, j = 1, 2, \dots, N) \quad (4-19)$$

(“ $Sgn[ ]$ ”表示对 $[ ]$ 的量取函数值, 下同)

并将所得的积组成下面的特征值矩阵 LL(LL = Line-Line), 此矩阵反映的是无变度点周围各稳定单变度曲线的分布特征.

(iii) 矩阵 LL 的意义是: 当  $X_q(i, j) > 0$  时, 列反应曲线( $P_j$ ) 的稳定部分就在行反应曲线( $P_i$ ) 的稳定或介稳部分的高  $X_q$  值一

侧;反之,则在低  $X_q$  值一侧.而当  $X_q(i, j) = 0$  ( $i \neq j$ )时则有

LL	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	...	(P <sub>N</sub> )
(P <sub>1</sub> )	0	$X_q(1, 2)$	...	$X_q(1, N)$
(P <sub>2</sub> )	$X_q(2, 1)$	0	...	$X_q(2, N)$
...	...	...	...	...
(P <sub>N</sub> )	$X_q(N, 1)$	$X_q(N, 2)$	...	0

两种可能情况:一是由于矩阵 SN 中非对角线元素  $SN(i, j) = SN(j, i) = 0$ , 此时反应(P<sub>j</sub>)与(P<sub>i</sub>)退化为同一反应,相应地,曲线(P<sub>j</sub>)的稳定部分与曲线(P<sub>i</sub>)的稳定或介稳部分重合(Udansky, 1983),这类曲线稳定部分的确定必需依靠其对应列中的非零元素(判别方法同上);二是  $rG_m(i, X_q) = 0$ , 且  $SN(i, j) \neq 0$ , 使得矩阵 LL 的第 i 行元素全为 0, 此时第 i 列的非零元素或全为 -1, 或全为 +1;相应地,曲线(P<sub>i</sub>)必然平行于  $X_q$  轴而垂直于其它坐标轴,而且该曲线的稳定部分或在其它所有  $rG_m(i, X_q) = 0$  的曲线的低  $X_q$  一侧,或在这些曲线的高  $X_q$  一侧.

显然,矩阵 LL 的上述构筑方法对体系的特性、相图的维数、相图坐标变量的类型以及无变度组合的相数均没有任何限制.因此,判别矩阵 LL 中元素的正负与其几何意义之间的对应关系是严格统一的.这样,该法不仅适用于封闭体系,而且适用于开放体系;不仅适用于 2、3 维相图,而且适用于数学意义上的 3 维以上“相图”;不仅能直接用于 p-T, p-x, T-x 等含变量 p, T 的相图,也能直接用于其它各类相图(如  $\ln a_1 - \ln a_2$ ,  $\ln f_1 - \ln f_2$ ,  $\mu - \mu$ ,  $x_1 - x_2$ ,  $\mu_x$  等相图).对于含变量 p 或 T 的相图,该法只需求解变量  $rG_m(i, X_q)$  及矩阵 LL, 而无需同时求解变量 S 和 V 以及矩阵 VF 和 SF;这使得判别矩阵构筑过程大为简化;而且,对于某些含变量 p 或 T 的相图如 T-lna, p-lna, T-lnf, p-lnf, T- $\mu$ , p- $\mu$  等相图,构筑过程更加简单,其原因就在于相应导数  $rG_m(i, X_q)$  的正负号更易于确定.

## 2. 单变度曲线稳定区间的判别方法

根据 LL 的几何意义可知, 在无变度点附近, 当  $X_q(i, j) > 0$  时, 如果其它坐标变量的值都相同, 则曲线( $P_j$ )的稳定部分任一点的  $X_q$  值  $X_q(j)$  必然大于曲线( $P_i$ )上相应点的  $X_q$  值  $X_q(i)$ ; 反之, 则情况刚好相反. 这个规律可以概括如下:

$$X_q(j) - X_q(i) > 0 \quad (X_q(i, j) > 0) \quad (4-20)$$

$$X_q(j) - X_q(i) < 0 \quad (X_q(i, j) < 0) \quad (4-21)$$

$$(X_c(j) = X_c(i) \quad X_c(IP)); \quad c = 1, 2, \dots; c \neq q)$$

一般说来, 相图中能够满足(4-20)和(4-21)式的数据点的  $X_q(j)$  和  $X_c(j)$  的取值分别都有两种可能性:

$$X_q(j): X_q(j) > X_q(IP) \quad \text{或} \quad X_q(j) < X_q(IP) \quad (4-22)$$

$$X_c(j): X_c(j) > X_c(IP) \quad \text{或} \quad X_c(j) < X_c(IP) \quad (4-23)$$

然而, 对任一条实际曲线( $P_j$ )的稳定部分来说, 坐标  $X_q(j)$  或  $X_c(j)$  的值只能是上述两种可能性中的一种, 只有这种可能得到确定之后, 才能让计算机对各条曲线进行直接的绘图操作. 因此, 对计算机成图而言, 还须确定各单变度曲线的稳定部分与其相应无变度点的相对位置. 为此, 本书作者提出了一种完全不同于文献方法的、比较简便的新算法. 此法只须比较已知矩阵 LL 中的部分元素和已算出的 3 个数据点(即无变度点 IP 和下文的点  $A_i, A_k$ )的坐标值即可确定一个无变度点周围各条单变度曲线的坐标取值范围, 具体步骤如下:

将稳定曲线分组. 设  $X_m$  为某个 d 维相图中不同于  $X_q$  的另一坐标变量. 在该相图的  $X_q$ - $X_m$  投影平面上, 选取  $rG_m(i, X_q) = 0$  且  $SN(i, j) = 0$  ( $j = 1, 2, \dots, N; j \neq i$ ) 的任一曲线( $P_i$ )作为分组用的参考曲线(这里所谓的“ $X_q$ - $X_m$  投影平面”只是为下文的理解方便而假想的, 实际计算中根本无需这种投影过程). 然后将矩阵 LL 的第 i 列与第 i 行中各对应元素两两相互比较:

若其符号相反, 则将结果记为  $SD(i, j) = -1$  (对角线元素 0 与其自身也视为相反关系);

若其符号相同, 则将结果记为即记  $SD(i, j) = + 1$ ;

若一个为 0, 另一个为正或为负, 则将结果记为  $SD(i, j) = 0$ .

由此可得矩阵  $SD$  (其中  $S = \text{Same}, D = \text{Different}$ ):

SD	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	...	(P <sub>i</sub> )	...	(P <sub>N</sub> )
(P <sub>i</sub> )	[SD(i, 1)	SD(i, 2)	...	- 1	...	SD(i, N)]

$SD$  的意义是: 当  $SD(i, j) = - 1$  时, 曲线  $(P_j)$  与  $(P_i)$  的稳定部分同在  $IP$  的高  $X_m$  或低  $X_m$  一侧; 反之, 则二者分居在  $IP$  的高  $X_m$  和低  $X_m$  一侧; 如果  $SD(i, j) = 0$ , 则曲线  $(P_j)$  必平行于  $X_q$  轴而垂直于  $X_m$  轴.

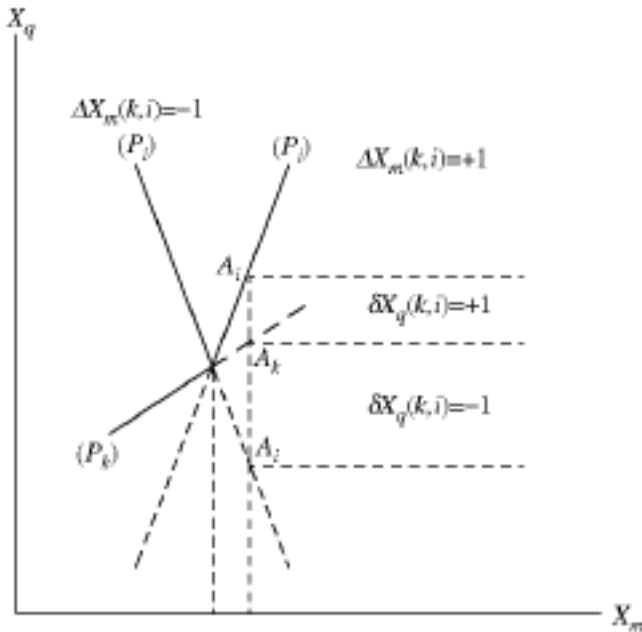


图 4-2 曲线  $(P_i)$  稳定区间的确定

确定曲线  $(P_i)$  的稳定部分与  $IP$  之间的相对位置关系. 首先, 选取  $rG_m(k, X_q) = 0$  ( $k \neq i$ ) 的某一条曲线  $(P_k)$  作基准曲线, 而原来分组用的参考曲线  $(P_i)$  则作为待判断的目标曲线; 然后在  $IP$  附近的曲线  $(P_i)$  和  $(P_k)$  上分别各取一点  $A_i$  和  $A_k$ , 要求是: 这两点的  $X_m$  坐标值  $X_m(i)$  和  $X_m(k)$  相同, 且  $X_m(i) = X_m(k) > X_m(IP)$ . 然后计算:

$$X_q(k, i) = \text{Sgn}[X_q(i) - X_q(k)] \quad (4-24)$$

$$X_m(k, i) = X_q(k, i) \times X_q(k, i) \quad (k \neq i) \quad (4-25)$$

如果  $X_m(k, i) = +1$ , 则说明  $X_q(k, i)$  与  $X_q(k, i)$  同号, 进而说明点  $A_i$  属于曲线  $(P_i)$  的稳定部分; 同时, 由  $X_m(i) > X_m(IP)$  可知, IP 附近  $(P_i)$  稳定部分各点的  $X_m$  坐标值必然大于  $X_m(IP)$ , 也就是说, 曲线  $(P_i)$  的稳定部分必在 IP 的高  $X_m$  值一侧. 如果  $X_m(k, i) = -1$ , 则说明  $A_i$  属于  $(P_i)$  的介稳部分, 因而  $(P_i)$  的稳定部分必在 IP 的低  $X_m$  值一侧. 当然, 如果  $X_m(i) = X_m(k) < X_m(IP)$ , 则情况正好相反. 至此, 对计算机成图来说, 已没有必要再去确定除  $X_m$  外的其它坐标变量的取值范围.

建立曲线稳定部分与 IP 之间相对位置关系的判别矩阵. 根据  $X_m(k, i)$  的值及 SD 中各元素的符号, 再建立一个线—点关系的特征值矩阵 LP (L = Line, P = Point), 其中元素  $X_m(i, j)$  的取值方法是:

当  $SD(i, j) = -1$  时

$$X_m(i, j) = +1 \times X_m(k, i) \quad (4-26)$$

当  $SD(i, j) = +1$  时

$$X_m(i, j) = -1 \times X_m(k, i) \quad (4-27)$$

当  $SD(i, j) = 0$  时

$$X_m(i, j) = 0 \times X_m(k, i) \quad (4-28)$$

上述取值规则等价于如下的简单运算:

$$X_m(i, j) = -SD(i, j) \times X_m(k, i) \quad (4-29)$$

LP	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	...	(P <sub>N</sub> )
IP	[ X <sub>m</sub> (i, 1)	X <sub>m</sub> (i, 2)	...	X <sub>m</sub> (i, N) ]

由矩阵 LP 可以确定  $rG_m(j, X_q) = 0$  的所有曲线的稳定部分与 IP 之间的位置关系: 如果  $X_m(i, j) > 0$ , 则曲线  $(P_j)$  的稳定部分即在 IP 的高  $X_m$  值一侧; 反之, 则在低  $X_m$  值一侧. 此外, 由 Schreinemakers 定理及 LP 中非零元素的符号及还可以确定: 在

IP 附近  $rG_m(j, X_q) = 0$  的各曲线两侧相组合的分布规律, 即反应物组合或生成物组合是在这些曲线的高  $X_m$  值一侧还是在相反一侧.

在  $rG_m(j, X_q) = 0$  的情况下, 曲线的稳定和介稳部分的区分就必需依靠矩阵  $LL$  中的第  $j$  列元素. 如果  $X_q(i, j) > 0$ , 则曲线 ( $P_j$ ) 的稳定部分即在 IP 的高  $X_q$  值一侧; 反之, 则在 IP 的低  $X_q$  值一侧. 鉴于  $X_q(i, j)$  (当  $rG_m(j, X_q) = 0$  时) 或  $X_m(i, j)$  的符号可用以确定与曲线稳定部分相应的变量  $X_q$  或  $X_m$  的取值区间, 因而本书称之为曲线的稳定  $X_q$  或  $X_m$  区间的特征值.

事实上, 矩阵  $LP$  中各元素均可用上面第(2)步中所用的坐标值比较法来加以确定. 这种算法只须调用几条曲线的坐标值, 因而也是一种很简洁的算法. 此外, 对于  $p$ - $\ln a$ ,  $T$ - $\ln a$ ,  $\ln a_1$ - $\ln a_2$ ,  $\mu$ - $\mu$  等相图, 各曲线的斜率  $S(j)$  ( $j = 1, 2, \dots, N$ ) 很容易计算, 此时可以考虑用曲线斜率来确定矩阵  $LP$  的各个元素:

$$X_m(k, j) = \text{Sgn}[X_q(j) - X_q(k)] \times \text{Sgn}[S(j) - S(k)] \quad (j \neq k) \quad (4-30)$$

此法的依据是无变度点附近曲线坐标差与斜率差之间所存在的微分关系:

$$dX_q(k, j) = [S(j) - S(k)] dX_m \quad (dX_c = 0, c = m, q; S(j), S(k), j \neq k) \quad (4-31)$$

#### 4. 2. 5 多体系相图中无变度点稳定性的判别方法

##### 1. 简单多体系相图中无变度点稳定性的判别方法

关于简单多体系中无变度点稳定性的判别问题, Vielzeuf and Boivin (1984) 利用各条公有曲线(即连接两个无变度点的曲线)与无变度点的相对置关系方面的矛盾, 已提出过一种判别方法. 鉴于此法尚有不足之处(如前述), 本书作者对它进行了改进, 并进而提出了单一方阵判别法来确定各无变度点的稳定性.

##### (1) 理论依据

对于任意特定的一个简单多体系(即 1 级多体系, 如  $n+3$  相多体系)而言, 如果算出的无变度点有  $t$  个, 则通过某一任意无变度点  $IP_i$  的公有曲线  $L(i, j)$  即有  $t-1$  条( $j=1, 2, \dots, t; j \neq i$ ). 因此, 由 1.3.2 节可知, 任一无变度点总可看成由其它无变度点延伸出来的、彼此相关(即属于同一无变度组合)的单变度曲线的交点. 如果不对这些单变度曲线稳定或介稳定部分在这个无变度点两侧的稳定性的差异进行细致的区分, 则稳定无变度点也就是由其它无变度点延伸出来的相关单变度曲线的稳定部分的交点; 而介稳无变度点要么是由其它无变度点延伸出来的相关单变度曲线介稳部分的交点, 要么是由其它无变度点延伸出来的相关单变度曲线的稳定部分与介稳部分的交点. 由此反推可知, 若无变度点  $IP_i$  是通过它的所有单变度曲线的稳定部分的交点, 则这个无变度点在这个简单多体系相图中就是稳定无变度点; 否则, 只要无变度点  $IP_i$  位于通过它的若干条单变度曲线中的某一条的介稳部分, 则这个无变度点在这个简单多体系相图中就是介稳的.

简而言之, 只要有一条介稳单变度曲线通过指定无变度点, 则该无变度点即为介稳点; 否则即为稳定点. 这种方法与选举或决策过程中的“一票否决制”极为相似. 故此法, 不妨称之为“一票否决法”, 或“一线否决法”. 这种判别原理在热力学上是严格的, 因而其结论是完全可靠的. 此法并没有限制相图坐标变量  $X_m$  的类型, 因而具普适性.

## (2) 判别步骤

根据上述判别原理可以得到如下的判别方法.

先求出各无变度点( $i, j=1, 2, \dots, t$ )的坐标值  $X_m$  之差的符号函数值

$$X_m(i, j) = \text{Sgn}[X_m(IP_j) - X_m(IP_i)] \quad (4-32)$$

$$X_m(j, i) = -X_m(i, j) \quad (4-33)$$

据此建立一个方阵  $CLP1$  ( $C = \text{Common}$ ), 其中各无变度点均按任意顺序排布, 且行与列中无变度点的标记顺序可以一致, 也可以不

一致.

CLP 1	IP <sub>1</sub>	IP <sub>2</sub>	...	IP <sub>t</sub>
IP <sub>1</sub>	0	X <sub>m</sub> (1, 2)	...	X <sub>m</sub> (1, t)
IP <sub>2</sub>	X <sub>m</sub> (2, 1)	0	...	X <sub>m</sub> (2, t)
...	...	...	...	...
IP <sub>t</sub>	X <sub>m</sub> (t, 1)	X <sub>m</sub> (t, 2)	...	0

CLP 2	IP <sub>1</sub>	IP <sub>2</sub>	...	IP <sub>t</sub>
IP <sub>1</sub>	0	X <sub>m</sub> (1, 2)	...	X <sub>m</sub> (1, t)
IP <sub>2</sub>	X <sub>m</sub> (2, 1)	0	...	X <sub>m</sub> (2, t)
...	...	...	...	...
IP <sub>t</sub>	X <sub>m</sub> (t, 1)	X <sub>m</sub> (t, 2)	...	0

从前面求出的每一个 LP 矩阵中分别选取  $m$  个属于公有曲线的稳定区间特征值(为方便计, 前文中各矩阵元素的下标中均省去了相应无变度点的标记), 将它们各自作为一行(共计  $t$  行), 按其相应无变度点的上述既定顺序组合成一个与 CLP 1 结构相同的方阵 CLP 2.

将方阵 CLP 1 和 CLP 2 中下标相同的元素两两相乘, 所得的积组成矩阵 SIP ( $S = \text{Stability}$ ); 根据该矩阵中的元素的符号即可确定各无变度点的稳定性.

SIP	IP <sub>1</sub>	IP <sub>2</sub>	...	IP <sub>t</sub>
IP <sub>1</sub>	0	SIP(1, 2)	...	SIP(1, t)
IP <sub>2</sub>	SIP(2, 1)	0	...	SIP(2, t)
...	...	...	...	...
IP <sub>t</sub>	SIP(t, 1)	SIP(t, 2)	...	0

矩阵 SIP 中元素的意义是: 如果  $SIP(i, j) = -1$ , 则说明与第  $j$  列中出现的无变度点  $IP_j$  对应的  $X_m$  坐标不在曲线  $L(i, j)$  的

稳定区间之内. 也就是说,  $IP_j$  位于曲线  $L(i, j)$  的介稳部分. 由此可知  $IP_j$  是介稳的. 如果第  $j$  列中任何一个元素的值皆不为负值, 则说明  $IP_j$  的  $X_m$  坐标位于通过  $IP_j$  的所有曲线的稳定区间之内, 也就是说,  $IP_j$  位于通过它的所有曲线的稳定部分, 进而可知  $IP_j$  是稳定的.

此处需要说明的是; 如果某两个无变度点的  $X_m$  坐标相同, 或某个反应的  $rG_m(j, X_q) = 0$ , 则 CLP1 或 CLP2 的上(下)三角矩阵中即会出现元素 0. 这种 0 值不影响无变度点稳定性的判断, 即仍以是否存在负元素来进行相应判别.

## 2. 复杂多体系相图中无变度点稳定性的判别方法

复杂多体系中无变度点稳定性的判别稍微要复杂一些. 前面在介绍 SFM 法关于无变度点稳定性的判别方法时, 所考虑的对象是属于同一个 1 级多体系的各个无变度点, 其稳定性判别一次全部实现. 在复杂多体系相图中, 一条单变曲线上的无变度点一般超过 2 个, 而且分属于若干个不同 1 级多体系. 这时, 一条单变度曲线就要被其上的多个无变度点分割成许多小段, 每一小段都有自己特定的稳定级别. 但是, 如果我们仅从其中任意一个特定的无变度子体系的角度来看, 这条单变度曲线只有两段, 其中一段是相对稳定的, 一段是相对介稳的. 若用 SFM 法来判断各无变度点的稳定性, 则只需要区分待判别的各无变度点两侧每一大段的稳定性即可, 而无需区分每一小段的稳定级别.

为了便于描述各单变度曲线的稳定和介稳部分与无变度点之间的相互位置关系, 不妨作如下规定:

(1) 由于单变度曲线稳定部分和介稳部分都分别沿一定的方向延伸, 因而可将其分别看作两条射线, 一条是稳定射线, 另一条是介稳射线. 此处, 不妨将稳定射线定义为其所属单变度曲线的特征矢量, 该矢量的方向就是稳定射线的方向.

(2) 用“ $\circ$ ”或“ $\bullet$ ”分别代表介稳无变度点和稳定无变度点; 用“ $\rightarrow\circ$ ”或“ $\rightarrow\bullet$ ”代表通过某一无变度点的单变度曲线,

其中不带箭头部分为其介稳部分,带箭头部分为其稳定部分,箭头的指向即为相应单变度曲线的稳定射线方向.

(3) “+”和“-”分别表示相应的无变度点是稳定的和介稳的.为理解或描述方便,可以将任一多体系所属的单变度曲线及其所通过的无变度点“投影”到相图中某一个任选的坐标轴上(实际判别过程中无需这种“投影”操作).

此处以3级多体系为例来说明复杂多体系相图中无变度点稳定性的判别方法.设某一3级多体系中有一单变度度组合 $(i, j, k, l)$ ,其相应的单变度曲线 $(i, j, k, l)$ 在所投影的某一坐标轴 $X_m$ 上按坐标值递增顺序依次通过4个无变度点: $(i, j, k)$ 、 $(i, j, l)$ 、 $(i, k, l)$ 、 $(j, k, l)$ .此处以编号4, 3, 2, 1来标记按这种顺序分布的这几个无变度点.

无变度点	$(i, j, k)$	$(i, j, l)$	$(i, k, l)$	$(j, k, l)$
$X_m$ 轴上的标号	4	3	2	1

这4个无变度点中的每2个属于同一个1级多体系,每3个属于同一个2级多体系,如表4-3所示.

表 4-3 3级多体系所包含的子体系

2级多体系	1级多体系	无变度体系		单变度体系
(i)	$(i, j)$	$(i, j, k)$	$(i, j, l)$	$(i, j, k, l)$
	$(i, k)$	$(i, j, k)$	$(i, k, l)$	
	$(i, l)$	$(i, j, l)$	$(i, k, l)$	
(j)	$(i, j)$	$(i, j, k)$	$(i, j, l)$	
	$(j, k)$	$(i, j, k)$	$(j, k, l)$	
	$(j, l)$	$(i, j, l)$	$(j, k, l)$	
(k)	$(i, k)$	$(i, j, k)$	$(i, k, l)$	
	$(j, k)$	$(i, j, k)$	$(j, k, l)$	
	$(k, l)$	$(i, k, l)$	$(j, k, l)$	
(l)	$(i, l)$	$(i, j, l)$	$(i, k, l)$	
	$(j, l)$	$(i, j, l)$	$(j, k, l)$	
	$(k, l)$	$(i, k, l)$	$(j, k, l)$	

对于同一单变度曲线 $(i, j, k, l)$ 所通过的上述4个无变度点中的任意一个,根据热力学计算结果和 Shreinemakers 定理都可

以得到单变度曲线(i, j, k, l)的一个稳定射线方向. 这些方向可能相同, 也可能相反, 但其相互关系只可能是图 4-3 中 16 种情况的一种.

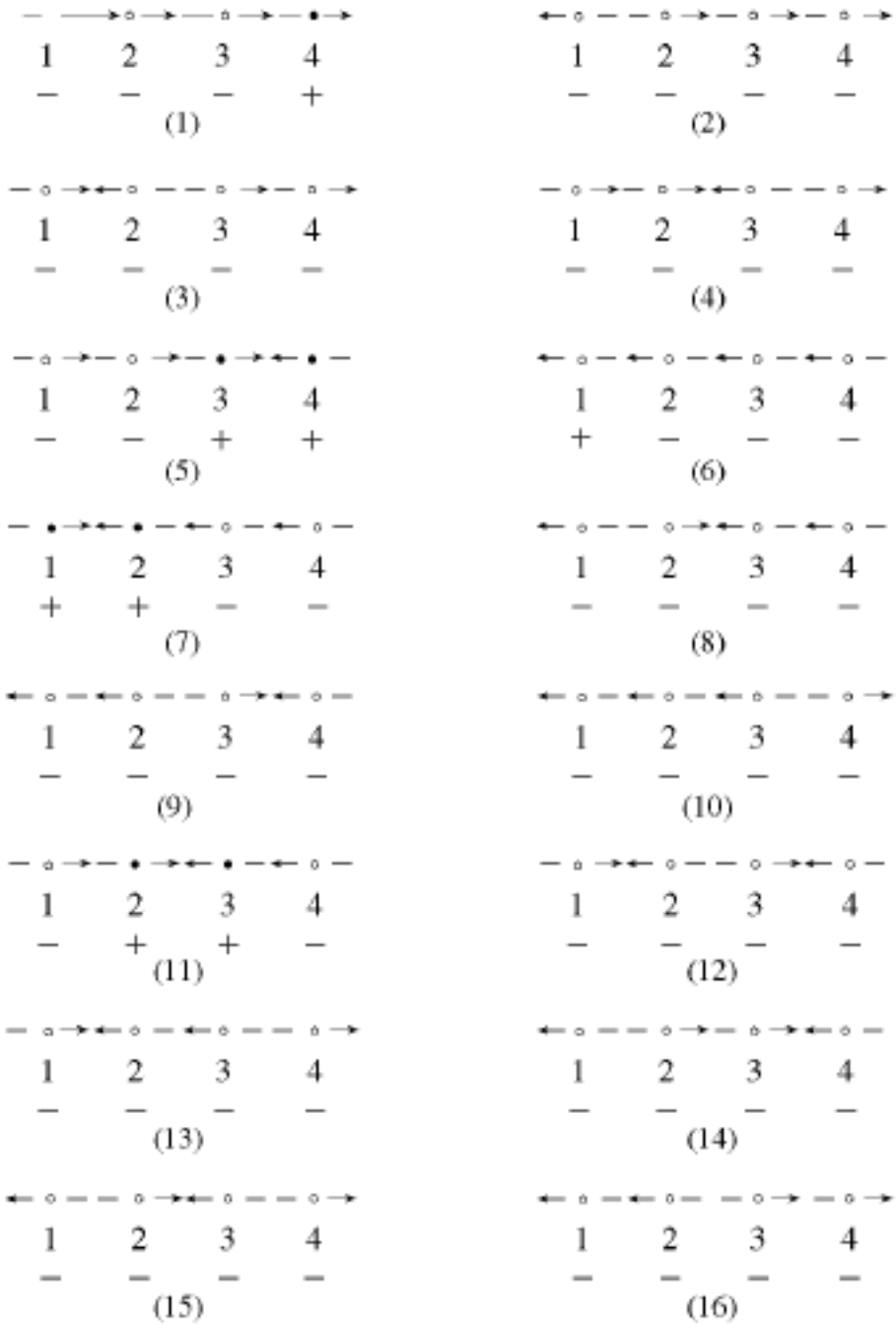


图 4-3 复杂(3 级)多体系相图中一条单变度曲线上  
稳定射线方向的相互关系

在这种情况下, 无变度点稳定性的判别方法仍可按前面的方

法进行. 实际上, 对于其中的每一种情况, 都有一组曲线稳定区间的特征值  $X_m(p, q)$  与之对应: 如果某一无变度点发出的稳定射线方向向左, 则将矩阵 CLP1 中对应行的各非对角元素之值赋为 - 1; 反之, 则赋为 + 1. 由此可以建立特征值矩阵 CLP1. 另外, 根据无变度点的相互位置关系可以建立特征值矩阵 CLP2, 进而可以建立判别矩阵 SIP. 根据这些矩阵不难确定各无变度点的稳定性. 以图 4-3 中的(1)和(2)为例, 其相应的 CLP1、CLP2 及 SIP 如下.

图 4-3(1)

CLP1	4	3	2	1
4	0	+ 1	+ 1	+ 1
3	+ 1	0	+ 1	+ 1
2	+ 1	+ 1	0	+ 1
1	+ 1	+ 1	+ 1	0

CLP2	4	3	2	1
4	0	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	0	- 1	- 1
2	+ 1	+ 1	0	- 1
1	+ 1	+ 1	+ 1	0

SIP	4	3	2	1
4	0	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	0	- 1	- 1
2	+ 1	+ 1	0	- 1
1	+ 1	+ 1	+ 1	0

图 4-3(2)

CLP1	4	3	2	1
4	0	+ 1	+ 1	+ 1
3	+ 1	0	+ 1	+ 1
2	+ 1	+ 1	0	+ 1
1	- 1	- 1	- 1	0

CLP2	4	3	2	1
4	0	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	0	- 1	- 1
2	+ 1	+ 1	0	- 1
1	+ 1	+ 1	+ 1	0

SIP	4	3	2	1
4	0	- 1	- 1	- 1
3	- 1	0	- 1	- 1
2	- 1	- 1	0	- 1
1	+ 1	+ 1	+ 1	0

值得一提的是, 单纯依靠一个低级多体系所得到的矩阵 SIP 可以肯定某一个无变度点是介稳的, 却不能断定某一个无变度点在整个复杂多体系相图中是稳定的. 因为, 一个无变度点可能在某个低级多体系相图中是相对稳定的, 而在另一个低级多体系相图中却是相对不稳定的, 即是介稳的. 由于这个缘故, 应该把由低级多体系相图中得到的稳定无变度点的这种稳定性称为局部稳定性, 而相应的这种“稳定无变度点”应该称为局部稳定无变度点. 如

果一个无变度点在它可以归属于的某个高级多体系的所有 1 级多体系相图中都是相对稳定的, 这时才能确认这个无变度点在指定的高级多体系相图中是稳定的. 这种稳定性不妨称为全局稳定性, 这个无变度点就是全局稳定无变度点.

根据符号函数矩阵法对图 4-3 中各种可能情况的判别结果, 我们不难得到如下结论:

(1) 在上面各图的任一情况下, 如果某任意两条稳定射线的方向是发散的, 即两条曲线的稳定部分分别沿投影坐标轴的正向和负向延伸, 则相应单变度曲线所通过的所有无变度点都必然是介稳定的;

(2) 不论一条单变度曲线能通过多少无变度点, 这条线上的局部或全局稳定无变度点不会超过 2 个.

(3) 如果一条单变度曲线上有 2 个局部或全局稳定无变度点, 这 2 个无变度点必然相邻, 由它们发出的 2 个稳定射线方向必然是收敛的. 而且, 由这 2 点外侧的各无变度点所发出的稳定射线, 必与其最近的一个稳定无变度点处的稳定射线在方向上是一致的. 在许多实际体系中, 有时会有几个单变度反应退化为同一个反应, 从而引起相应的几条平衡曲线共线. 此时, 公共曲线上的局部或全局稳定无变度点可能会不相邻(如果出现这种不相邻, 则这种不相邻的局部或全局稳定无变度点在标记上必属于不同的单变度曲线).

(4) 如果一条单变度曲线上只有 1 个局部或全局稳定无变度点, 则这条曲线上所有无变度点处所发出的稳定射线方向必然相互一致. 而且, 相对稳定的无变度点必然是稳定射线方向上最外侧的那一点.

(5) 在实际相图(半封闭网图或没有封闭曲多边形的全开放网图)中, 位于一条单变度曲线上的局部或全局稳定无变度点可以是 1 个, 也可以是 2 个. 这与郭其悌(1979)的基本定理“在多体系中, 每一条单变度曲线若有其稳定部分, 该稳定部分只能出现在两

个稳定的无变度点之间'明显不一致. 郭的定理适用的对象是连接两个无变度点(即所谓“双端接”)的稳定单变度曲线, 如封闭网图上的稳定单变度曲线.

以上几条结论对于简化多体系相图的计算和成图过程来说是很很有用的. 如果能充分这利用些结论, 则相复杂相图的计算和成图过程的工作量将可以大为降低. 因此, 作者将就上述结论的应用问题开展进一步研究.

# 第 5 章 多体系封闭网的推导 及封闭网间的相互关系

## 5.1 多体系封闭网的推导方法

### 5.1.1 介稳无变度点剔除法

#### 1. 非相退化封闭网

前文已经证明, 对于一个  $m$  级多体系, 一条单变度曲线可以通过的无变度点数为  $m+1$ , 其中至少有  $m-1$  个是介稳的, 至多有 1 个或 2 个是局部或全局稳定的. 如果将这一结论应用于多体系封闭网, 则很容易得到上文提及的郭其悌(1979b)的基本定理. 由此可以导出多体系相图在理论上的一种极为特殊的极限形式——多体系封闭网(其中的每一条单变度曲线都与两个稳定无变度点相连接), 并可给出多体系封闭网图的一些推导原则和方法.

郭其悌(1979b)根据自己提出的基本定理, 提出了多体系封闭网的一种推导方法, 基本特征是: 假定一些无变度点是介稳的, 以使每条单变度曲线上有且只有两个稳定无变度点. 根据这一特点, 本书作者将这种方法简称为“介稳无变度点剔除法”. 郭其悌(1979b)以一个  $n$  元  $n+4$  相(2级)多体系为例, 介绍了这种推导封闭网图的方法. 此处则以 1 元 6 相(3级)体系多体系为例, 介绍如何用这种方法来推导更为复杂的多体系封闭网图.

在 1 元 6 相体系中, 每个单变组合含 2 个相, 缺失 4 个相. 因此, 理论上允许存在的单变度曲线最多可有  $C_6^2$  条, 即 15 条. 而每个无变组合含 3 个相, 缺失 3 个相, 因此, 理论上允许存在的无变度点最多可有  $C_6^3$  个, 即 20 个. 这些线与点的关系如表 5-1 所示.

表 5-1 单变度曲线与无变度点的关系

序号	单变度曲线	所通过的无变度点			
1	<u>(1, 2, 3, 4)</u>	<u>(1, 2, 3)</u>	<u>(1, 2, 4)</u>	<u>(1, 3, 4)</u>	<u>(2, 3, 4)</u>
2	(1, 2, 3, 5)	<u>(1, 2, 3)</u>	<u>(1, 2, 5)</u>	(1, 3, 5)	(2, 3, 5)
3	(1, 2, 3, 6)	<u>(1, 2, 3)</u>	<u>(1, 2, 6)</u>	(1, 3, 6)	(2, 3, 6)
4	(1, 2, 4, 5)	<u>(1, 2, 4)</u>	<u>(1, 2, 5)</u>	(1, 4, 5)	(2, 4, 5)
5	(1, 2, 4, 6)	<u>(1, 2, 4)</u>	<u>(1, 2, 6)</u>	(1, 4, 6)	(2, 4, 6)
6	<u>(1, 2, 5, 6)</u>	<u>(1, 2, 5)</u>	<u>(1, 2, 6)</u>	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(2, 5, 6)</u>
7	(1, 3, 4, 5)	<u>(1, 3, 4)</u>	(1, 3, 5)	(1, 4, 5)	<u>(3, 4, 5)</u>
8	(1, 3, 4, 6)	<u>(1, 3, 4)</u>	(1, 3, 6)	(1, 4, 6)	<u>(3, 4, 6)</u>
9	(1, 3, 5, 6)	(1, 3, 5)	(1, 3, 6)	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>
10	(1, 4, 5, 6)	(1, 4, 5)	(1, 4, 6)	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>
11	(2, 3, 4, 5)	<u>(2, 3, 4)</u>	(2, 3, 5)	(2, 4, 5)	<u>(3, 4, 5)</u>
12	(2, 3, 4, 6)	<u>(2, 3, 4)</u>	(2, 3, 6)	(2, 4, 6)	<u>(3, 4, 6)</u>
13	(2, 3, 5, 6)	(2, 3, 5)	(2, 3, 6)	<u>(2, 5, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>
14	(2, 4, 5, 6)	(2, 4, 5)	(2, 4, 6)	<u>(2, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>
15	<u>(3, 4, 5, 6)</u>	<u>(3, 4, 5)</u>	<u>(3, 4, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>

注：用下划线表示的单变度曲线和无变度点是介稳的。

根据每条单变度曲线上至少有 2 个介稳无变度点的要求，如果要得到无变度点数最多的封闭网，可按如下方法操作：令表 5-1 中的某 3 条单变度曲线  $(i, j, k, l)$ 、 $(i, j, m, n)$  和  $(k, l, m, n)$  全线介稳。这样，这 3 条单变度曲线上的所有无变度点都将成为介稳点。然后，在表 5-1 中对这些无变度点作标记（比如，加下划线），所剩下的未标记的无变度点即可连成一个非退化的封闭网，如表 5-2。

在这个 8 点网上，各个相都能在相图上稳定出现。这种 8 点网是 1 元 6 相多体系的特征网图，也是最高级网图。

由表 5-2 可以看出，1 元 6 相多体系的每一个 8 点封闭网可以看作由分属于 2 个不同 2 级多体系的 2 个 4 点半开网（即部分封

闭网)直接拼合而成;而每个4点半开网可以看作由分属于2个不同1级多体系的2个2点半开网直拼合而成.这种关系如图5-1所示.

表 5-2 1元6相体系的8点封闭网及其部分拓扑特征

1元6相体系的一个8点封闭网 (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)		
所含的无变度点	所属的1级多体系	所属的2级多体系
(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)	(1, 3)+ (1, 4), (1, 5)+ (1, 6) (2, 3)+ (2, 4), (2, 5)+ (2, 6)	(1)+ (2),
(1, 3, 5), (1, 3, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6) (1, 4, 5), (1, 4, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)	(1, 3)+ (2, 3), (3, 5)+ (3, 6) (1, 4)+ (2, 4), (4, 5)+ (4, 6)	(3)+ (4),
(1, 3, 5), (1, 4, 5), (2, 3, 5), (2, 4, 5) (1, 3, 6), (1, 4, 6), (2, 3, 6), (2, 4, 6)	(1, 5)+ (1, 6), (3, 5)+ (4, 5) (1, 6)+ (2, 6), (3, 6)+ (4, 6)	(5)+ (6)

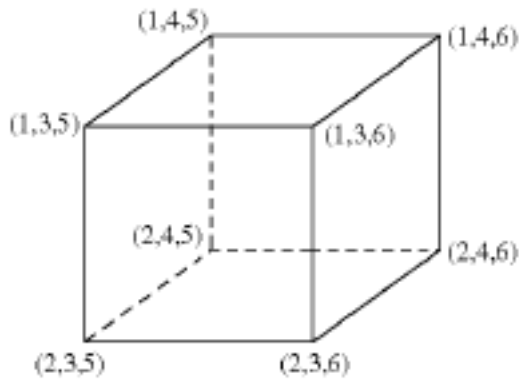


图 5-1 1元6相体系的8点封闭网与其包含的次级半开网的关系

## 2. 相退化封闭网

设要推导的1元6相体系的相退化网是一个缺失第*i*相的封闭网.显然,这种网只能由缺失第*i*相的所有单变度曲线构成.因此,要得到此网,可从所有可能的15条单变度曲线中剔除不缺失第*i*相的所有单变度曲线(相应单变组合中含有第*i*相),或者令这些曲线全线介稳.然后,在剩下的缺失第*i*相的单变度曲线中令一条单变度曲线(*i, j, k, l*)全线介稳,同时令一个缺失第*i*相的无变度点(*i, m, n*)介稳,表中所剩下的无变度点即可连成一个相退

化的封闭网, 如表 5-3 所示. 在该网上, 第  $i$  相在整个相图上保持介稳.

表 5-3 缺失第 1 相的封闭网的导出方法

编号	单变度曲线	所通过的无变度点				备注
		<u>(1, 2, 3)</u>	<u>(1, 2, 4)</u>	<u>(1, 3, 4)</u>	<u>(2, 3, 4)</u>	
1	(1, 2, 3, 4)	<u>(1, 2, 3)</u>	<u>(1, 2, 4)</u>	<u>(1, 3, 4)</u>	<u>(2, 3, 4)</u>	全线介稳
2	(1, 2, 3, 5)	<u>(1, 2, 3)</u>	(1, 2, 5)	(1, 3, 5)	<u>(2, 3, 5)</u>	
3	(1, 2, 3, 6)	<u>(1, 2, 3)</u>	(1, 2, 6)	(1, 3, 6)	<u>(2, 3, 6)</u>	
4	(1, 2, 4, 5)	<u>(1, 2, 4)</u>	(1, 2, 5)	(1, 4, 5)	<u>(2, 4, 5)</u>	
5	(1, 2, 4, 6)	<u>(1, 2, 4)</u>	(1, 2, 6)	(1, 4, 6)	<u>(2, 4, 6)</u>	
6	(1, 2, 5, 6)	(1, 2, 5)	(1, 2, 6)	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(2, 5, 6)</u>	令无变度点 (1, 5, 6)介稳
7	(1, 3, 4, 5)	<u>(1, 3, 4)</u>	(1, 3, 5)	(1, 4, 5)	<u>(3, 4, 5)</u>	
8	(1, 3, 4, 6)	<u>(1, 3, 4)</u>	(1, 3, 6)	(1, 4, 6)	<u>(3, 4, 6)</u>	
9	(1, 3, 5, 6)	(1, 3, 5)	(1, 3, 6)	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>	
10	(1, 4, 5, 6)	(1, 4, 5)	(1, 4, 6)	<u>(1, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>	
11	(2, 3, 4, 5)	<u>(2, 3, 4)</u>	<u>(2, 3, 5)</u>	<u>(2, 4, 5)</u>	<u>(3, 4, 5)</u>	令不缺失第 1 相的各单变度 曲线全线介稳
12	(2, 3, 4, 6)	<u>(2, 3, 4)</u>	<u>(2, 3, 6)</u>	<u>(2, 4, 6)</u>	<u>(3, 4, 6)</u>	
13	(2, 3, 5, 6)	<u>(2, 3, 5)</u>	<u>(2, 3, 6)</u>	<u>(2, 5, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>	
14	(2, 4, 5, 6)	<u>(2, 4, 5)</u>	<u>(2, 4, 6)</u>	<u>(2, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>	
15	(3, 4, 5, 6)	<u>(3, 4, 5)</u>	<u>(3, 4, 6)</u>	<u>(3, 5, 6)</u>	<u>(4, 5, 6)</u>	

由表 5-3 得到的缺失第 1 相的相退化封闭网上的 6 个无变度点分别为(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6). 按照此法所得的缺失第 1 相的全部相退化封闭网如表 5-4 所示. 这样, 因缺失任一相的 6 点退化网共有 10 张, 整个 1 元 6 相多体系总计有  $10 \times 6 = 60$  张 6 点退化网, 如表 5-4 所列.

表 5-4 缺失第 1 相的 6 点网的全网系

编号	6 点封闭网上的无变度点	所剔除的介稳线和介稳点
1	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6)	(1, 2, 3, 4) - (1, 5, 6)
2	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 5, 6)	(1, 2, 3, 5) - (1, 4, 6)
3	(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 3, 5), (1, 5, 6)	(1, 2, 4, 5) - (1, 3, 6)
4	(1, 2, 3), (1, 3, 6), (1, 2, 4), (1, 4, 6), (1, 2, 5), (1, 5, 6)	(1, 3, 4, 5) - (1, 2, 6)
5	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 4, 6), (1, 5, 6)	(1, 2, 3, 6) - (1, 4, 5)
6	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 3, 6), (1, 5, 6)	(1, 2, 4, 6) - (1, 3, 5)
7	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 6)	(1, 2, 5, 6) - (1, 3, 4)
8	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 2, 6), (1, 5, 6)	(1, 3, 4, 6) - (1, 2, 5)
9	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 2, 6), (1, 4, 6)	(1, 3, 5, 6) - (1, 2, 4)
10	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 6)	(1, 4, 5, 6) - (1, 2, 3)

### 5.1.2 轮流缺相法

为方便计, 上述表 5-2 中 1 元 6 相体系的 8 点封闭网及其包含的各级半开网可以采用缩记法. 如 (1, 3, 5) 和 (1, 3, 6) 构成的 2 点网可以缩记为一个 2 点集合, 即  $\{1, 3, 5/6\}$ . 其中, “ $\{ \}$ ”为集合符号; “ $5/6$ ”表示: 在该网的两个无变度点相应的无变度组合中, 5 和 6 是可供选择的 2 个缺失相, 它们不能同时缺失, 但可以在不同的无变度组合中轮流缺失. 同样地, (1, 4, 5) 和 (1, 4, 6) 构成的 2 点集合可以缩记为  $\{1, 4, 5/6\}$ . 这两个 2 点集合构成的 4 点集合又可以进一步缩记为  $\{1, 3/4, 5/6\}$ . 相似地, 其余 4 个点构成的 4 点集合即可记为  $\{2, 3/4, 5/6\}$ , 其中所包含的 2 个 2 点集合分别为  $\{2, 3, 5/6\}$  和  $\{2, 4, 5/6\}$ . 上述 8 点封闭网对应的 8 点集合可以类似地缩记为  $\{1/2, 3/4, 5/6\}$ ; 其中, “ $1/2$ ”、“ $3/4$ ”、“ $5/6$ ”分别表示: 在这个 8 点封闭网上的任一无变度点相应的无变度组合标记中, 1 和 2、3 和 4、5 和 6 都不能同时缺失, 但它们可以在不同的无变度组合中轮流缺失. “ $\{1/2, 3/4, 5/6\}$ ”的完整意义是: 要从一个 1 元 6 相 (3 级) 多体系中得到一个无变度组合, 总计需要 3 次取缺失相的操作; 如果要得到一个特定的 8 点封闭网, 每次操作有且只有两个可供选择的相 (在本例中, 3 次操作中的可选相分别是 1 和 2、3 和 4、5 和 6); 遍历所有可能的操作总共可以得到由  $2 \times 2 \times 2 = 8$  个无变度组合构成的一个集合, 该集合唯一地对应于一个 8 点封闭网.

需要指出的是, 构成上述 8 点封闭网的每两个 4 点半开网可以记作  $\{1, 3/4, 5/6\}$  和  $\{2, 3/4, 5/6\}$ , 也可以记作  $\{1/2, 3, 5/6\}$  和  $\{1/2, 3, 5/6\}$ , 也可以记作  $\{1/2, 3/4, 5\}$  和  $\{1/2, 3/4, 6\}$ , 三种记法是完全等价的.

为便于称呼, 作者将上述标记多体系封闭网的方法称为“缺失相缩记法”. 在这种记法中: “ $\{ \}$ ”中放置缺失相的位置不妨简称为“缺失相位”, 不同的缺失相位之间有“ $,$ ”号隔开; 某个缺失相位

$j$  上可供选择的相数可称为这个相位上的可选相数, 并记为  $NP_j$ . 如果某个封闭网标记中各缺失相位上的可选相数分别为  $NP_1, NP_2, \dots, NP_t$ , 则这种封闭网可称为  $(NP_1 - NP_2 - \dots - NP_t)$  型, 这种网上的无变度点的个数  $NIP_c$  和单变度曲线的条数  $NUC_c$  分别为:

$$NIP_c = NP_1 \times NP_2 \times \dots \times NP_t \left[ \begin{matrix} NP_j = NP_m \end{matrix} \right]$$

$$NUC_c = NIP_c \times NP_i / 2$$

其中  $m$  和  $NP_m$  分别为多体系的级数和总相数;  $NP_i$  为该多体系中任一无变度组合的相数. 如表 5-2 中的封闭网就是  $(2-2-2)$  型, 该种网上的无变度点总共有 8 个, 单变度曲线共有 12 条.

采用缺失相缩记法的优点是: 此种记法不仅代表了一个唯一的封闭网, 而且代表了一种非常简便的封闭网推导方法. 也就是说, 从封闭网的记法上就可以很容易地看出或写出这种记法所标记的封闭网上的全部无变度点. 我们将按这种记法来推导封闭网的方法称为“轮流缺相法”(Being Absence of Phases in Turn, 缩记为 BAP).

同样地, 如果表 5-4 中的相退化封闭网或相应全网系采用轮流缺相法来推导, 则整个过程可以大大简化. 因为 1 元 6 相体系属于 3 级多体系, 其封闭网的缺相缩记法中必有 3 个缺失相位. 要得到缺失第 1 相的相退化封闭网, 可让第 1 相首先占据第一个缺失相位, 剩下的两个缺失相位由剩下的第 2-6 相去占据, 但这两个位上的可选相不得少于 2 个. 由此所得的封闭网必然是  $(1-2-3)$  或  $(1-3-2)$  型. 按这种方法所推导的封闭网与表 5-4 中各网的对应关系如表 5-5 所示(表中编号与表 5-4 是一致的).

表 5-5 中的封闭网只有一个相在整个网上保持介稳, 这种封闭网不妨称之为 1 级相退化封闭网. 如果一个封闭网上有  $d$  个相在整个网上保持介稳, 这种网可以称之为  $d$  级相退化封闭网.

表 5-5 缺失第 1 相的 6 点全网系

编号	6 点网标记	编号	6 点网标记
1	{1, 2/3/4, 5/6}	6	{1, 2/4/6, 3/5}
2	{1, 2/3/5, 4/6}	7	{1, 2/5/6, 3/4}
3	{1, 2/4/5, 3/6}	8	{1, 3/4/6, 2/5}
4	{1, 3/4/5, 2/6}	9	{1, 3/5/6, 2/4}
5	{1, 2/3/6, 4/5}	10	{1, 4/5/6, 2/3}

### 5.1.3 轮流缺相法的优缺点

从上面的结果不难看出,采用轮流缺相法来推导多体系封闭网要比采用介稳无变度点剔除法简便.因为,介稳无变度点的设定需要技巧.换言之,应该将哪些无变度点设定为介稳点?这一点往往不太容易确定.对于复杂多体系,这一困难就比较突出了.另外,对于多元或复杂多体系,由于单变度曲线和无变度点为数众多,需要在表中一一列出和剔除出的介稳单变度曲线和介稳无变度点也很多,要得到一个符合要求的封闭网需要经过繁琐、复杂的操作.如果采用轮流缺相法来预测多元、复杂多体系封闭网的总数、封闭网上的无变度点数和曲线条数等性质,则相对而言,整个过程显得比较简便.如对于 4-5 元( $n+4$ )相体系,轮流缺相法可以轻而易举地给出其封闭网一些全网系的许多重要结果(见表 5-6).

但是,轮流缺相法也有明显的不足之处.对于一个  $m$  级  $NP_m$  相多体系,如果采用轮流缺相法来推导其封闭网,则当  $NP_m < 2m$  时,至少会有 1 个缺失相位上的可选相数为 1.此时,轮流缺相法只能直接给出退化的封闭网,而无法直接给出非退化的封闭网.即使是  $NP_m = 2m$  的多体系,这种方法也只能直接给出表象多面体对称性较高的封闭网.为便于区别和称呼,作者将轮流缺相法可以直接导出的这类多体系封闭网称为“正规封闭网”,而其它封闭网则称为“非正规封闭网”.显然,当  $NP_m < 2m$  时,多体系不存在非

退化的正规封闭网。

不过,下文将会证明,任一非退化封闭网总可以由其相关的 1 级(或更高级)相退化网拼合而得到.因此,如果将轮流缺相法与封闭网的拼合运算相结合,原则上就可以推导出任意多体系的任一退化或非退化封闭网.实际上,郭其悌(1980c, d; 1981; 1985)在推导复杂多体系封闭网时采用的并非介稳无变度点剔除法,而是拼合法,即用低级封闭网的拼合来得到高级封闭网。

表 5-6 轮流缺相法所推导的 1-5 元(n+ 4)  
相体系规封闭网全网系的一些性质

体系	封闭网的总数	封闭网的 曲线条数	举 例	
			封闭网标记	封闭网上的无变度点
1 元 5 相 多体系	$C_3^3 C_3^3 = 10$	$(2 \times 3) \times 3/2 = 9$	{1/ 2, 3/ 4/ 5}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (2, 3), (2, 4), (2, 5)
2 元 6 相 多体系	$C_6^2 C_4^4 = 15$	$(2 \times 4) \times 4/2 = 16$	{1/ 2, 3/ 4/ 5/ 6}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (1, 6), (2, 3), (2, 4), (2, 5), (2, 6)
	$C_6^3 C_3^3/2 = 10$	$(3 \times 3) \times 4/2 = 18$	{1/ 2/ 3, 4/ 5/ 6}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (3, 4), (3, 5), (3, 6)
3 元 7 相 多体系	$C_7^3 C_4^4 = 35$	$(3 \times 4) \times 5/2 = 30$	{1/ 2/ 3, 4/ 5/ 6/ 7}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (3, 4), (3, 5), (3, 6), (3, 7)
4 元 8 相 多体系	$C_8^2 C_6^6 = 28$	$(2 \times 6) \times 6/2 = 36$	{1/ 2, 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (2, 3), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8)
	$C_8^3 C_5^5 = 56$	$(3 \times 5) \times 6/2 = 45$	{1/ 2/ 3, 4/ 5/ 6/ 7/ 8}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), (3, 4), (3, 5), (3, 6), (3, 7), (3, 8)
	$C_8^4 C_4^4/2 = 35$	$(4 \times 4) \times 6/2 = 48$	{1/ 2/ 3/ 4, 5/ 6/ 7/ 8}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (1, 9), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), (2, 9), (3, 4), (3, 5), (3, 6), (3, 7), (3, 8), (3, 9)
5 元 9 相 多体系	$C_9^2 C_7^7 = 36$	$(2 \times 7) \times 7/2 = 49$	{1/ 2, 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (1, 9), (2, 3), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), (2, 9)
	$C_9^3 C_6^6 = 84$	$(3 \times 6) \times 7/2 = 63$	{1/ 2/ 3, 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (1, 9), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), (2, 9), (3, 4), (3, 5), (3, 6), (3, 7), (3, 8), (3, 9)
	$C_9^4 C_5^5 = 126$	$(4 \times 5) \times 7/2 = 70$	{1/ 2/ 3/ 4, 5/ 6/ 7/ 8/ 9}	(1, 5), (1, 6), (1, 7), (1, 8), (1, 9), (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), (2, 9), (3, 5), (3, 6), (3, 7), (3, 8), (3, 9), (4, 5), (4, 6), (4, 7), (4, 8), (4, 9)

## 5.2 轮流缺相法在复杂多体系 封闭网推导中的应用

### 5.2.1 1元6相(即 $n+5$ 相)多体系的封闭网

1元6相体系属于3级多体系,符合轮流缺相法的适用条件(相数  $6 \geq 3$ ).因此,这一体系的封闭网可以用轮流缺相法来推导.此体系属于3级多体系(即  $NP_m = 6, m = 3$ ),符合轮流缺相法的适用条件( $NP_m \geq 2m$ ).根据轮流缺相法,此体系的封闭网标记中有3个缺失相位,6个相标记需分别放置在“{ }”中的3个缺失相位上,其中任一相位上的可选相不少于2个.按此要求,每个缺失相位上均只能放2个相.如此得到的非退化正规封闭网即为(2-2-2)型,相应的全网系列于表5-7.

表5-7 1元6相体系的8点封闭网的一个全网系

序号	封闭网的标记	6点网上的无变度点
1	{1/2, 3/4, 5/6}	(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)
2	{1/3, 2/4, 5/6}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (3, 4, 5), (3, 4, 6)
3	{1/4, 2/3, 5/6}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (3, 4, 5), (3, 4, 6)
4	{1/2, 3/5, 4/6}	(1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 5, 6)
5	{1/3, 2/5, 4/6}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 3, 6), (3, 4, 5), (3, 5, 6)
6	{1/5, 2/3, 4/6}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 5, 6), (3, 4, 5), (3, 5, 6)
7	{1/2, 4/5, 3/6}	(1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 5, 6)
8	{1/4, 2/5, 3/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 4, 6), (3, 4, 5), (4, 5, 6)
9	{1/5, 2/4, 3/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 5, 6), (3, 4, 5), (4, 5, 6)
10	{1/3, 4/5, 2/6}	(1, 2, 4), (1, 4, 6), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (2, 3, 4), (3, 4, 6), (2, 3, 5), (3, 5, 6)
11	{1/4, 3/5, 2/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 6), (1, 2, 5), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (3, 4, 6), (2, 4, 5), (4, 5, 6)
12	{1/5, 3/4, 2/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 6), (1, 2, 4), (1, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)
13	{1/2, 3/6, 4/5}	(1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 3, 5), (2, 4, 6), (2, 5, 6)
14	{1/3, 2/6, 4/5}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (2, 3, 4), (2, 3, 5), (3, 4, 6), (3, 5, 6)
15	{1/6, 2/3, 4/5}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (2, 4, 6), (2, 5, 6), (3, 4, 6), (3, 5, 6)

注: {i/j, k/l, m/n}中 i 和 j, k 和 l, m 和 n 均为不能同时缺失的相  
(总计共有  $C_6^2 C_4^2 C_2^2 / C_3^1 = C_6^2 C_4^2 / C_3^1 = 15 \times 6/6 = 15$  张网)

## 5.2.2 2元7相(即 $n+5$ 相)多体系的封闭网

### 1. 非相退化封闭网图

2元7相体系也属于3级多体系,也在轮流缺相法的适用范围之内.用此法可轻易导出该体系12点封闭网的一个全网系,如表5-8所示(详见附录二).

### 2. 相退化封闭网图

以缺失第1相的2元7相体系的9点封闭网为例.2元7相体系属于3级多体系,按缺失相缩记法,其封闭网标记中有3个缺失相位.如让“{ }”中的某一个相位上只放一个相,而其它2个相位上的可选相均不少于2个,结果可得到(1-3-3)型和(1-2-4)型相退化封闭网,它们分别是9点、8点退化封闭网,其缺失第1相的正规封闭网如表5-9、表5-10所示.

表 5-8 2元7相多体系的12点封闭网的一个全网系(总计105张网)

{1/2, 3/4, 5/6/7}	{1/2, 3/5, 4/6/7}	{1/2, 4/5, 3/6/7}
{1/3, 2/4, 5/6/7}	{1, 3, 2/5, 4, 6, 7}	{1/4, 2/5, 3/6/7}
{1/4, 2/3, 5/6/7}	{1/5, 2/3, 4/6/7}	{1/5, 2/4, 3/6/7}
{1/3, 4/5, 2/6/7}	{2/3, 4/5, 1/6/7}	{1/2, 3/6, 4/5/7}
{1/4, 3/5, 2/6/7}	{2/4, 3/5, 1/6/7}	{1/3, 2/6, 4/5/7}
{1/5, 3/4, 2/6/7}	{2/5, 3/4, 1/6/7}	{1/6, 2/3, 4/5/7}
{1/2, 4/6, 3/5/7}	{1/3, 4/6, 2/5/7}	{2/3, 4/6, 1/5/7}
{1/4, 2/6, 3/5/7}	{1/4, 3/6, 2/5/7}	{2/4, 3/6, 1/5/7}
{1/6, 2/4, 3/5/7}	{1/6, 3/4, 2/5/7}	{2/6, 3/4, 1/5/7}
{1/2, 5/6, 3/4/7}	{1/3, 5/6, 2/4/7}	{2/3, 5/6, 1/4/7}
{2/5, 1/6, 3/4/7}	{3/5, 1/6, 2/4/7}	{2/5, 3/6, 1/4/7}
{2/6, 1/5, 3/4/7}	{3/6, 1/5, 2/4/7}	{2/6, 3/5, 1/4/7}
{1/4, 5/6, 2/3/7}	{2/4, 5/6, 1/3/7}	{3/4, 5/6, 1/2/7}
{4/5, 1/6, 2/3/7}	{4/5, 2/6, 1/3/7}	{4/5, 3/6, 1/2/7}
{4/6, 1/5, 2/3/7}	{4/6, 2/5, 1/3/7}	{4/6, 3/5, 1/2/7}
{1/2, 3/7, 4/5/6}	{1/2, 4/7, 3/5/6}	{1/3, 4/7, 2/5/6}

(续表)

{1/3, 2/7, 4/5/6}	{1/4, 2/7, 3/5/6}	{1/4, 3/7, 2/5/6}
{1/7, 2/3, 4/5/6}	{1/7, 2/4, 3/5/6}	{1/7, 3/4, 2/5/6}
{2/3, 4/7, 1/5/6}	{1/2, 5/7, 3/4/6}	{1/3, 5/7, 2/4/6}
{2/4, 3/7, 1/5/6}	{1/5, 2/7, 3/4/6}	{1/5, 3/7, 2/4/6}
{2/7, 3/4, 1/5/6}	{1/7, 2/5, 3/4/6}	{1/7, 3/5, 2/4/6}
{2/3, 5/7, 1/4/6}	{1/4, 5/7, 2/3/6}	{2/4, 5/7, 1/3/6}
{2/5, 3/7, 1/4/6}	{1/5, 4/7, 2/3/6}	{2/5, 4/7, 1/3/6}
{2/7, 3/5, 1/4/6}	{1/7, 4/5, 2/3/6}	{2/7, 4/5, 1/3/6}
{3/4, 5/7, 1/2/6}	{1/2, 6/7, 3/4/5}	{1/3, 6/7, 2/4/5}
{3/5, 4/7, 1/2/6}	{1/6, 2/7, 3/4/5}	{1/6, 3/7, 2/4/5}
{3/7, 4/5, 1/2/6}	{1/7, 2/6, 3/4/5}	{1/7, 3/6, 2/4/5}
{2/3, 6/7, 1/4/5}	{1/4, 6/7, 2/3/5}	{2/4, 6/7, 1/3/5}
{2/6, 3/7, 1/4/5}	{1, 6, 4/7, 2/3/5}	{2/6, 4/7, 1/3/5}
{2/7, 3/6, 1/4/5}	{1/7, 4/6, 2/3/5}	{2/7, 4/6, 1/3/5}
{3/4, 6/7, 1/2/5}	{1/5, 6/7, 2/3/4}	{2/5, 6/7, 1/3/4}
{3/6, 4/7, 1/2/5}	{1/6, 5/7, 2/3/4}	{2/6, 5/7, 1/3/4}
{3/7, 4/6, 1/2/5}	{1/7, 5/6, 2/3/4}	{2/7, 5/6, 1/3/4}
{3/5, 6/7, 1/2/4}	{4/5, 6/7, 1/2/3}	
{3/6, 5/7, 1/2/4}	{4/6, 5/7, 1/2/3}	
{3/7, 5/6, 1/2/4}	{4/7, 5/6, 1/2/3}	

表 5-9 缺失第 1 相的 2 元 7 相体系 9 点封闭网(相退化网)

封闭网标记	网上的无变度点
{1, 2/3/4, 5/6/7}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7)
{1, 2/3/5, 4/6/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7)
{1, 2/3/6, 4/5/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 7), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7)

(续表)

封闭网标记	网上的无变度点
{1, 2/3/7, 4/5/6}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7)
{1, 2/4/5, 3/6/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7)
{1, 2/4/6, 3/5/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7), (1, 3, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7)
{1, 2/4/7, 3/5/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 3, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7)
{1, 2/5/6, 3/4/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7)
{1, 2/5/7, 3/4/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7)
{1, 2/6/7, 3/4/5}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7)

表 5-10 缺失第 1 相的 2 元 7 相体系 8 点封闭网(相退化网)

封闭网标记	网上的无变度点
{1, 2/3, 4/5/6/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7)
{1, 2/4, 3/5/6/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7)
{1, 2/5, 3/4/6/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7)
{1, 2/6, 3/4/5/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7)
{1, 2/7, 3/4/5/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7)
{1, 3/4, 2/5/6/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7)
{1, 3/5, 2/4/6/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7)

(续表)

封闭网标记	网上的无变度点
{1, 3/6, 2/4/5/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 7), (1, 2, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7)
{1, 3/7, 2/4/5/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7)
{1, 4/5, 2/3/6/7}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7), (1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7)
{1, 4/6, 2/3/5/7}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7), (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7)
{1, 4/7, 2/3/5/6}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7)
{1, 5/6, 2/3/4/7}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7)
{1, 5/7, 2/3/4/6}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7)
{1, 6/7, 2/3/4/5}	(1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7)

### 5.3 多体系封闭网间的相互关系

郭其悌(1982b)发表了他的  $n+k$  ( $k \geq 4$ ) 相多体系封闭网的拼合原理: 任一  $n+k$  ( $k \geq 4$ ) 相多体系封闭网, 若不是该体系所包含的某一  $n+3$  相子多体系封闭网本身, 就是该体系所包含的两个或两个以上  $n+3$  相子多体系封闭网的拼合. 蔡晨(1981)证明,  $n+k$  相多体系 ( $k \geq 4$ ) 全部可能的封闭网可以通过若干个相应  $n+3$  相多体系的拼合运算而得到.

考虑到  $n+3$  多体系只是 1 级多体系中的一个类型, 郭其悌、王声远(1982)的拼合原理还不能概括高级多体系与 1 级多体系封闭网间的所有可能关系. 另外, 他们的拼合运算或拼合原理只论及了多体系相图封闭网间所存在的众多拼合关系中的一种. 因此, 这

种拼合运算或拼合原理尚需进一步扩展.

对于多体系封闭网间的拼合运算而言,拼合元件可以是原多体系的相退化网(即子多体系封闭网);也可以是原多体系的非退化封闭网(即多体系的特征封闭网);可以是包括  $n+3$  相子多体系在内的 1 级子多体系封闭网,也可以是包括各种  $n+k(k \geq 4)$  相子多体系在内的高级子多体系封闭网;可以是结构类型完全相同的原多体系封闭网或其子多体系封闭网,也可以是类型不同的原多体系封闭网或其子多体系封闭网.简而言之,多体系封闭网间的拼合运算具有非常丰富的内涵.此处只介绍  $m-1$  级多体系网的拼合以及  $m$  级多体系网的拼合.

### 5.3.1 $m-1$ 级多体系封闭网间的拼合

#### (1) 1 级多体系网间的拼合

郭其悌、王声远(1982)的拼合运算或拼合原理已论及 2 级和 1 级多体系网间的拼合关系.这种拼合关系可以拼合运算来进行表达.拼合运算可能只需一步,也可能不止一步.如任一 1 元 5 相( $n+4$  相)多体系封闭网(6 点网)可直接由该体系的两个相关的相退化封闭网(4 点网)拼合而得到;任一 2 元 6 相( $n+4$  相)多体系的 9 点封闭网可直接由该体系的 3 个相关的相退化封闭网(5 点网)经两步拼合运算而得到(详见郭其悌(1980, 1981)).

#### (2) 2 级多体系网间的拼合

1 元 6 相(3 级)多体系的每一个 8 点封闭网也可看作由 2 个 6 点封闭网去掉 2 个点后拼合而成.如表 5-11 中的 8 点网  $\{1/2, 2/3/4, 5/6\}$  就可以看作由 6 点网  $\{1, 2/3/4, 5/6\}$  和  $\{2, 2/3/4, 5/6\}$  拼合而成,其中剔除的两个无变度点为  $(1, 2, 5)$  和  $(1, 2, 6)$ , 剩余的无变度点及其间的单变度曲线构成 8 点网  $\{1/2, 2/3/4, 5/6\}$ .

2 元 7 相体系的  $(1-3-3)$  型各  $(1-2-4)$  型封闭网的拼合能得到非退化的 12 点封闭网.如表 5-12 和表 5-13 所示,9 点网  $\{1, 2/3/$

4, 5/6/7} 和 {2, 1/3/4, 5/6/7} 相拼合, 或者 8 点网 {1, 3/4, 2/5/6/7} 和 {2, 3/4, 1/5/6/7} 相拼合, 都可以得到非退化 12 点封闭网 {1/2, 3/4, 5/6/7}:

表 5-11 1 元 6 相多体系 6 点网与 8 点网的拼合关系

用以拼合 8 点网的、 缺失第 1 相和第 2 相的 6 点网	拼合元件	8 点网
(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 4, 6)	{1, 2/3/4, 5/6}	{1/2, 3/4, 5/6}
(1, 2, 5), (1, 2, 6), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)	{2, 1/3/4, 5/6}	
(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 4, 5), (1, 5, 6)	{1, 2/3/5, 4/6}	{1/2, 3/5, 4/6}
(1, 2, 4), (1, 2, 6), (2, 3, 4), (2, 3, 6), (2, 4, 5), (2, 4, 6)	{2, 1/3/5, 4/6}	
(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 3, 5), (1, 5, 6)	{1, 2/4/5, 3/6}	{1/2, 4/5, 3/6}
(1, 2, 3), (1, 2, 6), (2, 3, 4), (2, 4, 6), (2, 3, 5), (2, 5, 6)	{2, 1/4/5, 3/6}	
(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 4, 6), (1, 5, 6)	{1, 2/3/6, 4/5}	{1/2, 3/6, 4/5}
(1, 2, 4), (1, 2, 5), (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 5, 6)	{2, 1/3/6, 4/5}	
(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 3, 6), (1, 5, 6)	{1, 2/4/6, 3/5}	{1/2, 4/6, 3/5}
(1, 2, 3), (1, 2, 5), (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 3, 6), (2, 5, 6)	{2, 1/4/6, 3/5}	
(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 6)	{1, 2/5/6, 3/4}	{1/2, 5/6, 3/4}
(1, 2, 3), (1, 2, 4), (2, 3, 5), (2, 4, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 6)	{2, 1/5/6, 3/4}	

注: 黑体表示的无变度点在拼合时必须去掉。

表 5-12 {1, 2/3/4, 5/6/7} {2, 1/3/4, 5/6/7} = {1/2, 3/4, 5/6/7}

{1, 2/3/4, 5/6/7}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7)
{2, 1/3/4, 5/6/7}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)
{1/2, 3/4, 5/6/7}	(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)

注: “ ”为封闭网的拼合运算符(郭其悌, 1980, 1981)。

表 5-13 {1, 3/4, 2/5/6/7} {2, 3/4, 1/5/6/7} = {1/2, 3/4, 5/6/7}

{1, 3/4, 2/5/6/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7)
{2, 3/4, 1/5/6/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (1, 2, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)
{1/2, 3/4, 5/6/7}	(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)

这种 12 点网的表象多面体(用来表达封闭网中无变度点相对连接关系的一种多面体)是一个正六棱柱,其对称性较高. 2 元 7 相体系还有另一种结构完全不同的 12 点封闭网,它也是 2 元 7 相体系的特征封闭网,其表象多面体的对称性较低. 这种网可以由 2 元 7 相体系的(1-2-4)型相退化封闭网拼合而得到(见表 5-14).

表 5-14 {7, 2/3/4/5, 1/6}和{6, 1/3/4/7, 2/5}的拼合

{7, 2/3/4/5, 1/6}	(1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (2, 6, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{6, 1/3/4/7, 2/5}	(1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 4, 6), (2, 6, 7), (1, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{7, 2/3/4/5, 1/6} {6, 1/3/4/7, 2/5}	(1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7), (1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 4, 6), (1, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6)

结构与此类似的 12 点封闭网还有很多,它们均可用其它(1-2-4)型相退化封闭网拼合而得到,如{7, 1/6, 2/3/4/5} {6, 2/4, 1/3/5/7}、{7, 1/6, 2/3/4/5} {6, 3/4, 1/2/5/7},等等.

### (3) 3 级多体系网的拼合

1 元 7(n+ 6)相多体系的 12 点非退化封闭网可以直接由该体系的 8 点相退化封闭网拼合而得到.

表 5-15 由{1/6, 2/3, 4/5, 7}与{1/7, 2/4, 3/5, 6}拼合得到的 1 元 7 相体系 12 点封闭网

{1/6, 2/3, 4/5, 7}	(1, 2, 4, 7), (1, 3, 4, 7), (1, 2, 5, 7), (1, 3, 5, 7), (2, 4, 6, 7), (3, 4, 6, 7), (2, 5, 6, 7), (3, 5, 6, 7)
{1/7, 2/4, 3/5, 6}	(1, 2, 3, 6), (1, 3, 4, 6), (1, 2, 5, 6), (1, 4, 5, 6), (2, 3, 6, 7), (3, 4, 6, 7), (2, 5, 6, 7), (4, 5, 6, 7)
{1/6, 2/3, 4/5, 7} {1/7, 2/4, 3/5, 6}	(1, 2, 4, 7), (1, 3, 4, 7), (1, 2, 5, 7), (1, 3, 5, 7), (2, 4, 6, 7), (3, 5, 6, 7), (1, 2, 3, 6), (1, 3, 4, 6), (1, 2, 5, 6), (1, 4, 5, 6), (2, 3, 6, 7), (4, 5, 6, 7)

表 5-16 由{1/6, 2/3, 4/5, 7}与{1/7, 3/4, 2/5, 6}拼合得到的 1 元 7 相体系 12 点封闭网

{1/6, 2/3, 4/5, 7}	(1, 2, 4, 7), (1, 3, 4, 7), (1, 2, 5, 7), (1, 3, 5, 7), (2, 4, 6, 7), (3, 4, 6, 7), (2, 5, 6, 7), (3, 5, 6, 7)
{1/7, 3/4, 2/5, 6}	(1, 2, 3, 6), (1, 3, 5, 6), (1, 2, 4, 6), (1, 4, 5, 6), (2, 3, 6, 7), (3, 5, 6, 7), (2, 4, 6, 7), (4, 5, 6, 7)
{1/6, 2/3, 4/5, 7} {1/7, 3/4, 2/5, 6}	(1, 2, 4, 7), (1, 3, 4, 7), (1, 2, 5, 7), (1, 3, 5, 7), (3, 4, 6, 7), (2, 5, 6, 7), (1, 2, 3, 6), (1, 3, 5, 6), (1, 2, 4, 6), (1, 4, 5, 6), (2, 3, 6, 7), (4, 5, 6, 7)

### 5.3.2 m 级多体系封闭网相互间的拼合

m 级多体系网相互间的拼合关系可以分为两类, 其中一类是类型不同的非退化封闭网间的拼合, 如 1 元 6 相体系 8 点封闭网和 9 点封闭网的拼合(表 5-17); 另一类是类型完全相同的非退化封闭网间的拼合, 如 1 元 6 相体系 8 点封闭网的拼合(表 5-18)及 9 点封闭网的拼合(表 5-19); 2 元 7 相体系 12 点封闭网的拼合(表 5-20), 等等.

表 5-17 1 元 6 相体系 8 点网与 9 点网的拼合

{1/2, 3/4/5/6}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (1, 6), (2, 3), (2, 4), (2, 5), (2, 6)
{1/3/4, 2/5/6}	(1, 2), (1, 5), (1, 6), (2, 3), (3, 5), (3, 6), (2, 4), (4, 5), (4, 6)
{1/5/6, 2/3/4}	(1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 5), (3, 5), (4, 5), (2, 6), (3, 6), (4, 6)

注: {1/2, 3/4/5/6} {1/3/4, 2/5/6} = {1/5/6, 2/3/4}

表 5-18 1 元 6 相体系 8 点网的拼合

{1/2, 3/4/5/6}	(1, 3), (1, 4), (1, 5), (1, 6), (2, 3), (2, 4), (2, 5), (2, 6)
{3/4, 1/2/5/6}	(1, 3), (2, 3), (3, 5), (3, 6), (1, 4), (2, 4), (4, 5), (4, 6)
{1/2/3/4, 5/6}	(1, 5), (2, 5), (3, 5), (4, 5), (1, 6), (2, 6), (3, 6), (4, 6)

注: {1/2, 3/4/5/6} {3/4, 1/2/5/6} = {1/2/3/4, 5/6}

表 5-19 1 元 6 相体系 9 点网的拼合

{1/2/3, 4/5/6}	(1, 4), (1, 5), (1, 6), (2, 4), (2, 5), (2, 6), (3, 4), (3, 5), (3, 6)
{1/2/4, 3/5/6}	(1, 3), (1, 5), (1, 6), (2, 3), (2, 5), (2, 6), (3, 4), (4, 5), (4, 6)
{3/4, 1/2/5/6}	(1, 3), (2, 3), (3, 5), (3, 6), (1, 4), (2, 4), (4, 5), (4, 6)

注: {1/2/3, 4/5/6} {1/2/4, 3/5/6} = {3/4, 1/2/5/6}

表 5-20 2 元 7 相体系 12 点网的拼合

$\{1/2, 3/4, 5/6/7\}$	(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)
$\{1/3, 2/4, 5/6/7\}$	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (3, 4, 7)
$\{1/4, 2/3, 5/6/7\}$	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7) (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (3, 4, 7)

注:  $\{1/2, 3/4, 5/6/7\} \{1/3, 2/4, 5/6/7\} = \{1/4, 2/3, 5/6/7\}$

## 第 6 章 符号函数矩阵判别法的应用举例

### 6.1 符号函数矩阵判别法在水盐体系相图中的应用

对于等温等压下简单三元水盐体系 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 在 298 K 和 101 kPa 下的 W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>(质量分数)、m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>(质量摩尔浓度)、X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>(摩尔分数)相图, 本书作者曾用 SFM 法对其中的线锥构形及曲线的稳定区间进行了判别, 结果与实验事实完全吻合(参见图 6-1)(汪蓉、胡家文、殷辉安和唐明林, 1998).

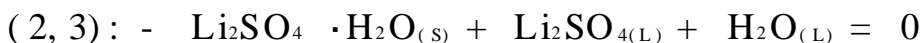
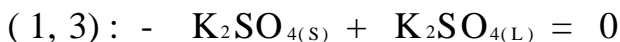
现以三元体系 Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O(298 K、101 kPa)的 W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>、m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>、X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub> 相图为例, 介绍单变度曲线和无变度点稳定性的具体判别方法. 此处, 各单变度反应及其相应曲线仍然用 Schreinemakers 标记法来标记.

相	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O <sub>(S)</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4(S)</sub>	LiKSO <sub>4(S)</sub>	(Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O) <sub>(L)</sub>
标记号	1	2	3	4

注: 下标 S 和 L 分别代表固相和液相.

#### 1. 矩阵 SN 的建立

首先, 将三元体系 Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系所涉及的所有化学反应式配平:



然后, 建立化学计量数的符号函数值矩阵 SN. 在矩阵 SN 中, 元素 SN(i, j, k) 为反应(i, j)中第 k 相(或物种)的化学计量数的

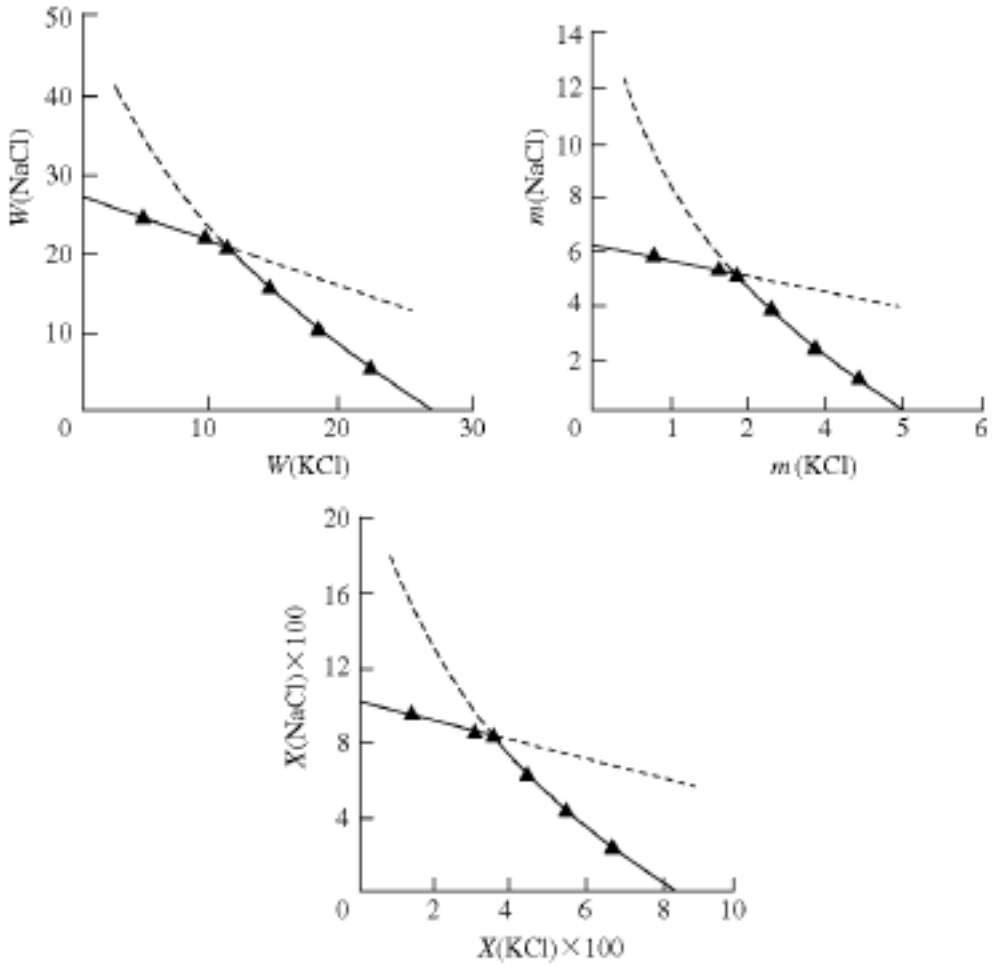


图 6-1 三元体系 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 在 101 kPa 及 298 K 下的  
 $W_1$ - $W_2$ 、 $m_1$ - $m_2$ 、 $X_1$ - $X_2$  相图实验值  
 (宋彭生, 罗志农, 1983);  
 ——代表稳定线(计算值); ----代表介稳线(计算值).

符号函数值; 其中  $i = 1, 2, 3; j, k = 1, 2, 3, 4$ .

SN	1	2	3	4
(2, 3)	-1	0	0	+1
(1, 3)	0	-1	0	+1
(1, 2)	0	-1	+1	0

## 2. $rG_m(i, j, X_q)$ 值的计算

在等温等压下, 上述各反应的  $rG_m(i, j)$  可以表示为

$${}_rG_m(i, j) = {}_rG_m^0(i, j) + RT \ln Q(i, j) \quad (6-1)$$

在等温等压下将  ${}_rG_m(i, j)$  对相图坐标变量  $X_q$  求导, 可得

$${}_rG_m(i, j, X_q) = [{}_rG_m(i, j) / X_q]_{X_c} = RT [ \ln Q(i, j) / X_q ]_{X_c} \quad (6-2)$$

其中,  $X_c$  为独立于  $X_q$  的变量. 上式右边的  $\ln Q(i, j)$  可借助 Pitzer 电解质溶液理论求得. 对于导数  $[ \ln Q(i, j) / X_q ]_{X_c}$  (即  $[ \ln Q(i, j) / W_2 ]_{w_1}$ ,  $[ \ln Q(i, j) / m_2 ]_{m_1}$ ,  $[ \ln Q(i, j) / X_2 ]_{X_1}$ ), 作者分别用  $T, p$  不变时无变点附近的差分  $[ \ln Q(i, j) / X_q ]_{X_c}$  来近似代替 (为方便计, 此处的各差分均省去下标  $T$  和  $p$ ). 计算中所用的参数列于表 6-1 和表 6-2, 计算结果表列于表 6-3 及表 6-4.

表 6-1 作者所用的 Pitzer 参数(据李冰、王庆忠等, 1994)

盐 类	单 盐 参 数			混 合 盐 参 数	
	(0)	(1)	C	LiK	LiKSO <sub>4</sub>
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.14026	1.3449	- 0.00461	- 0.0501	- 0.00783
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04995	0.7793	- 0.00000		

表 6-2 三元体系 Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 中各离子及盐的  $\mu^0/RT$  及各盐的  $\ln K$ (李冰、王庆忠等, 1994)

盐/离子	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LiKSO <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
$\mu^0/RT$	631.61	533.056	536.060	118.3224	114.2882	300.397	95.6635
$\ln K$	1.09530	- 4.08270	- 3.05237				

表 6-3 各无变度点的组成

点	坐 标	j(物种)		固 相
		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
A	100W <sub>j</sub>	10.410	10.834	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + LiKSO <sub>4</sub>
	$m_j / (\text{mol kg}^{-1})$	1.2023	0.7895	
	X <sub>j</sub>	0.02091	0.01373	

(续表)

点	坐标	j(物种)		固相
		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
B	100W <sub>j</sub>	25.225	2.311	LiKSO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
	m <sub>j</sub> / (mol kg <sup>-1</sup> )	3.1664	0.1830	
	X <sub>j</sub>	0.05380	0.03109	
C	100W <sub>j</sub>	23.972	11.422	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	m <sub>j</sub> / (mol kg <sup>-1</sup> )	3.3751	1.0145	
	X <sub>j</sub>	0.05635	0.01694	

表 6-4 各无变度点附近的差分 [lnQ(i)/W<sub>2</sub>]<sub>w<sub>1</sub></sub> 的值

无变度点	A		B		C	
	(1, 3)	(1, 2)	(2, 3)	(1, 2)	(2, 3)	(1, 3)
反应曲线	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LiKSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	LiKSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
平衡固相	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LiKSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	LiKSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
[lnQ(i, j)/W <sub>2</sub> ] <sub>w<sub>1</sub></sub> (W <sub>2</sub> = 0.01)	0.201	0.113	0.03	0.455	0.029	0.19
[lnQ(i, j)/m <sub>2</sub> ] <sub>m<sub>1</sub></sub> (m <sub>2</sub> = 0.01)	1.23	0.569	-0.135	2.607	-0.151	0.952
[lnQ(i, j)/X <sub>2</sub> ] <sub>x<sub>1</sub></sub> (X <sub>2</sub> = 0.001)	296.48	138.87	-27.79	524.04	-35.24	242.58

由表 6-4 的结果很容易确定各 [rG<sub>m</sub>(i, j)/X<sub>q</sub>]<sub>x<sub>c</sub></sub> 的符号。如, 对于下文图 6-2(a) 中的无变度点 A 即有:

$$[rG_m(i, j)/W_2]_{w_1} = RT[\ln Q(i, j)/W_2]_{w_1} > 0 \quad (i = 2, 3)$$

$$[rG_m(i, j)/m_2]_{m_1} = RT[\ln Q(i, j)/m_2]_{m_1} > 0 \quad (i = 2, 3)$$

$$[rG_m(i, j)/X_2]_{x_1} = RT[\ln Q(i, j)/X_2]_{x_1} > 0 \quad (i = 2, 3)$$

### 3. 单变度曲线在无变度点两侧相对稳定性的判别

此处先以质量分数图(W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>图)为例, 介绍通过建立矩阵 LL、SN 和 LP 来判别单变曲线在各无变度点两侧相对稳定性的具体方法。

对于图 6-2(a) 中的无变度点 A, 相应的矩阵 SN 为上述矩阵 SN 划去第 1 行后的子阵。结合前面所求出的差分 [rG<sub>m</sub>(1,

j)) /  $W_2]_{w_1}$ , 不难得到矩阵 LL, 其中元素

$$W_2(1, j, k) = SN(1, j, k) \times \text{Sgn}([ (rG_m(1, j)) / W_2]_{w_1})$$

$$(j = 2, 3; k = 2, 3, 4)$$

SN	2	3	4	LL	2	3	4
(1, 2)	[ 0   - 1   + 1 ]			(1, 2)	[ 0   - 1   + 1 ]		
(1, 3)				(1, 3)			

然后, 任取一曲线如 (1, 2) 作为参考曲线, 比较 LL 中曲线 (1, 2) 所在行各元素与其对称元素间的符号关系: 如果二者异号, 则  $SD(1, j, k) = - 1$  (此处, 对角线元素 0 与其自身视为异号, 即取  $0 = - 0$ ); 如果二者同号, 则  $SD(1, j, k) = + 1$ ; 如果二者有一个为 0, 且  $(j \neq k)$ , 则  $SD(1, j, k) = 0$ . 由此即得矩阵 SD:

SD	(1, 2)	(1, 3)
(1, 2)	[- 1	+ 1]

在每一无变度点附近  $W_2$  较大的一侧, 在该无变度点所属的每一曲线  $(i, j)$  上分别各取一点 E 和 F (图中未标出, 其  $W_1$  坐标相同, 而  $W_2$  坐标不同), 相应的坐标值均以  $[W_1(i, j), W_2(i, j)]$  形式标记. 如在  $m_1$ - $m_2$  或  $X_1$ - $X_2$  相图中, 则分别记作  $[m_1(i, j), m_2(i, j)]$ 、 $[X_1(i, j), X_2(i, j)]$ . 现一并列于表 6-5.

表 6-5 在  $W_1$ - $W_2$ 、 $m_1$ - $m_2$ 、 $X_1$ - $X_2$  相图中各曲线  $(i, j)$  上无变度点附近 E 和 F 的坐标值

无变度点	E/F	曲线	$W_1$	$W_2$	$m_1 / (\text{mol kg}^{-1})$	$m_2 / (\text{mol kg}^{-1})$	$X_1$	$X_2$
A	E	(1, 3)	10.50	10.835	1.21	0.79008	0.025	0.013995
	F	(1, 2)	10.50	10.714	1.21	0.78244	0.025	0.010649
B	E	(1, 2)	25.25	2.3051	3.18	0.18169	0.55	0.002988
	F	(2, 3)	25.25	2.1457	3.18	0.24264	0.55	0.010145
C	E	(3, 1)	24.00	11.426	3.38	1.0153	0.06	0.017502
	F	(2, 3)	24.00	11.188	3.38	1.0319	0.06	0.030838

取一曲线如 (1, 3) 作基线, 确定参考曲线 (1, 2) 稳定区间的特征值:

$$W_1(1, 3, 2) = W_2(1, 3, 2) \times \text{Sgn}[W_2(1, 2) - W_2(1, 3)] \\ = (-1) \times (-1) = +1,$$

并以此特征值去乘矩阵 SD 中各元素的相反数, 即得无变度点 A 周围各曲线的稳定区间的特征值矩阵 LP. 其中元素的意义是: 如果  $W_1(i, j, k) = +1$ , 则曲线  $(i, k)$  在无变度点附近的部分必位于无变度点的高  $W_1$  值一侧; 反之, 则曲线  $(i, k)$  在无变度点附近的部分位于无变度点的低  $W_1$  值一侧. 对于点 B 和点 C, 用同样的方法得到相应的 LP 矩阵. 分别为:

LP	(1, 2)	(1, 3)	LP	(2, 1)	(2, 3)	LP	(3, 1)	(3, 2)
A	[+ 1	- 1]	B	[- 1	+ 1]	C	[- 1	+ 1]

#### 4. 无变度点稳定性的判别

至此, 将以上各无变度点相应的 LP 矩阵组成一个更大的稳定区间判别矩阵 CLP1. 另外, 由各点的  $W_1$  坐标差的符号函数值也可以得到另一个完全相似的、关于稳定区间判别矩阵 CLP2. 将矩阵 CLP1 和 CLP2 中的各对称元素两两对应相乘, 由所得的积即可得到无变度点稳定性的判别矩阵 SIP.

CLP1	(1)	(2)	(3)	CLP2	(1)	(2)	(3)		
(1)	[	0	+ 1	- 1]	(1)	[	0	+ 1	+ 1]
(2)	[	- 1	0	+ 1]	(2)	[	- 1	0	- 1]
(3)	[	- 1	+ 1	0]	(3)	[	- 1	+ 1	0]
				SIP	(1)	(2)	(3)		
				(1)	[	0	+ 1	- 1]	
				(2)	[	+ 1	0	- 1]	
				(3)	[	+ 1	+ 1	0]	

根据本书第 4 章(4.2.5 节)中的判别规则, 由于 SIP 中第 1, 2 列元素无负值, 故 A 点和 B 点为稳定无变度点; 由于 SIP 中第 3 列元素存在负值, 故 C 点为介稳无变度点. 这些结论与实验事实(李冰、王庆忠等, 1994)完全一致.

由上述的 3 个 LP 矩阵可知,  $W_1-W_2$  图中各单变度曲线的相对稳定区间分别为:

反应曲线	(1, 3)	(1, 2)	(2, 3)
稳定区间	$W_1 < W_{1(A)}$	$W_{1(A)} < W_1 < W_{1(B)}$	$W_1 > W_{1(B)}$

作者用同样方法处理了质量摩尔浓度图( $m_1-m_2$  图)和摩尔分数图( $X_1-X_2$  图), 结果表明: A 点和 B 点皆为稳定无变度点, C 点皆为介稳无变度点; 不同之处在于无变度点 B 和 C 相应的 LP 矩阵与质量百分比图有所不同. 图 6-2(a) ~ (c) 即为作者对

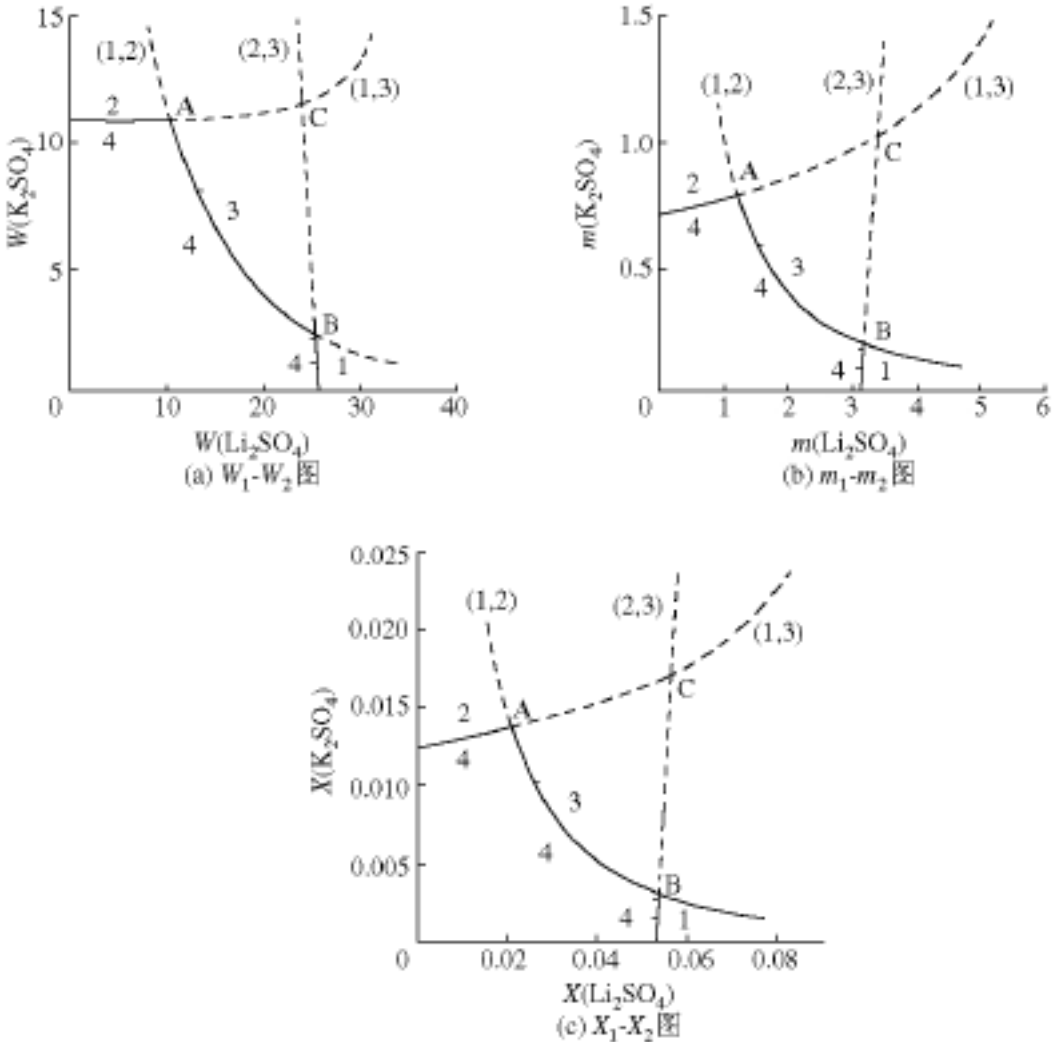


图 6-2 复杂三元体系  $Li^+、K^+、SO_4^{2-}-H_2O$  在 298.15 K、101 kPa 下的相图

1  $Li_2SO_{4(s)} \cdot H_2O_{(s)}$  2  $K_2SO_{4(s)}$  3  $LiKSO_{4(s)}$  4 Solution

----介稳线, ——稳定线

图中实验点 (李冰、王庆忠、李军、房春晖、宋彭生, 1994)

298.15 K、101 kPa 下三元体系  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$   $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  的上述三类相图的处理结果.

对于复杂三元水盐体系  $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  在 101 kPa、288 K 下的上述三类相图也用同样方法作了处理, 结果与何贤江、郭志琴和苏裕光(1991)的实验也是一致的. 这一结果初步证明了符号函数矩阵判别法的可行性和可靠性. 此法可进一步推广到四元或四元以上的水盐相图. 这进一步说明本法确具普适性.

## 6.2 应用符号函数矩阵判别法识别 多体系相图中可能存在的错误

对于 6 元( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ) 7 相(B-Ch-Cd-Ct-G-K-St) 体系, Albee(1965)研究了它在  $p_{(\text{H}_2\text{O})}$ - $p_s$ - $T$  空间中的特定反应平面上的拓扑关系. 这里,  $p_{(\text{H}_2\text{O})}$  为通过半透膜与固相平衡的纯水的蒸汽压,  $p_s$  为与固相压力相同的纯水的蒸汽压;  $p_{(\text{H}_2\text{O})}$  可以在  $0 \sim p_s$  之间变化. 矿物符号 B-Ch-Cd-Ct-G-K-St 的意义可参见本书附录一.

Albee(1965)采用 Thompson(1957)的做法, 将上述相组合通过 Mu 投影到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO}$  平面, 从而将原来的 6 元体系处理成 3 元( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO}$ ) 体系; 与此同时, 他还作了几个基本假设: Qz 和 Mu 在该体系中可以稳定存在; 变质过程主要是一个脱水过程, 并会对含水量最大的矿物相区产生限制; 温压条件为  $p_s > p_{(\text{H}_2\text{O})}$ 、 $p_s > (s/\text{H}_2\text{O}) p_{(\text{H}_2\text{O})}$ 、 $p_s > p_{(\text{H}_2\text{O})} > (\text{H}_2\text{O}/s) p_s$ . Albee(1965)在这些条件下所得到的岩石成因网如图 6-3 至图 6-5 所示.

在图 6-3 至图 6-5 中, “[ ] ”为无变度点的标记,“( ) ”为单度曲线的标记; “[ ] ”或“( ) ”中的相为相标记. 对于图 6-3 的 3 元 6 相体系, [i, j] 表示两个重合的无变度点[i]和[j]; (i, j, k) 表示 3 个重合的单变度曲线(i, j)、(i, k)和(j, k); 对于图 6-4 和 6-5 的 3

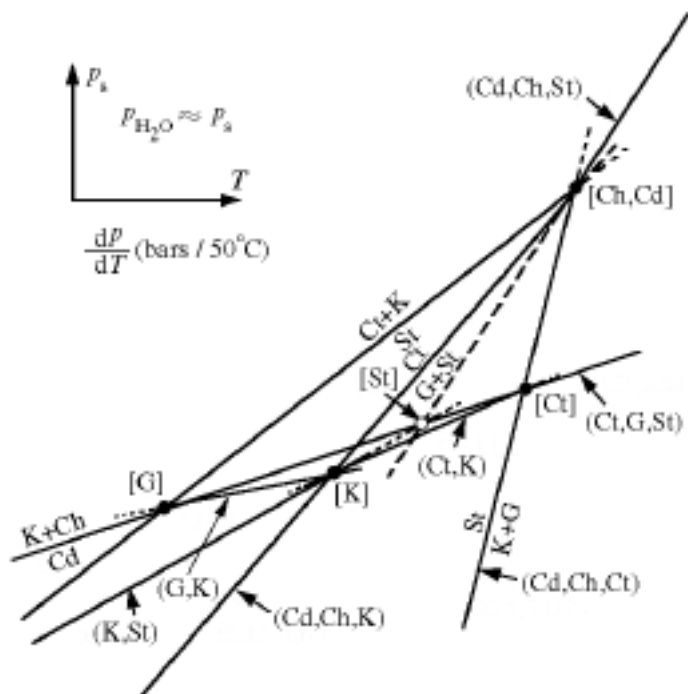


图 6-3 (即 Albee(1965)的图 2)

元 7 相体系,  $[i, j, k]$  表示 3 个重合的无变度点  $[i, j]$ 、 $[i, k]$  和  $[j, k]$ 。

Albee(1965)的计算和分析结果是: 图 6-3 中 3 元 6 相体系的 6 个无变度点中有 5 个是稳定无变度点, 图 6-4 中 3 元 7 相体系的 21 个无变度点中有 12 个是稳定无变度点, 图 6-5 中 3 元 7 相体系有 11 个是稳定无变度点。

然而, 事实并非如此. 如果上述各图中每一无变度点周围稳定单变度曲线的判别都是正确的, 根据符号函数矩阵法可以得到各图中曲线稳定区间的特征值矩阵 CLP1. 同时, 由图中无变度点横坐标的相对关系可以得到矩阵 CLP2. 由此很容易得到中无变度点稳定性的判别矩阵 SIP. 用符号函数矩阵法对于图 6-3 至图 6-5 中有关无变度点稳定性的判别结果如下(CLP1, CLP2 和 SIP 中的空位表示相应的元素不存在. 为方便起见, 可将这些位置上的元素视为 0):



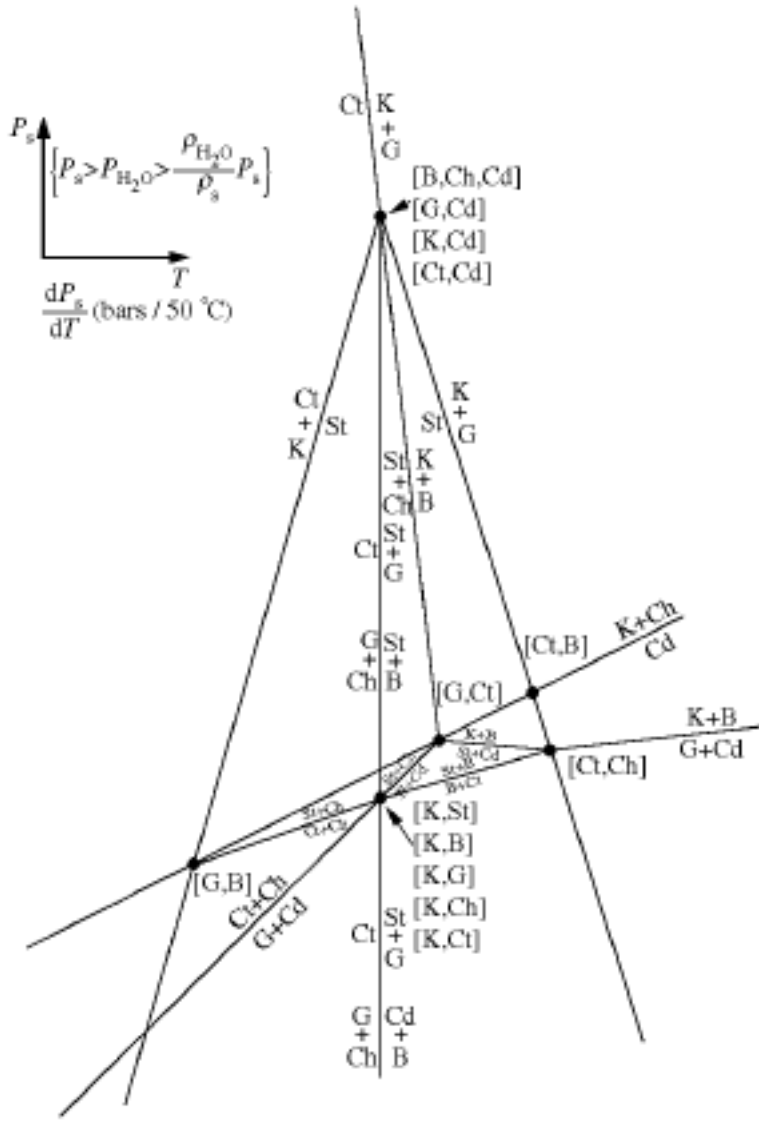


图 6-5 (即 Albee(1965)的图 5B)

SIP	[G]	[Ch]	[Cd]	SIP	[Ct]	[Ch]	[Cd]
[G]	0	-1	+1	[Ct]	0	-1	0
[Ch]	+1	0	0	[Ch]	+1	0	0
[Cd]	+1	0	0	[Cd]	+1	0	0

([Ch]是介稳无变度点)

(2) 图 6-4

CLP1	[Ct, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Cd]	[B, Ch]	[B, Cd]	[Ch, Cd]
[Ct, Ch]	0	- 1	+ 1	- 1	/	+ 1
[Ct, B]	- 1	0	+ 1	- 1	+ 1	/
[Ct, Cd]	- 1	+ 1	0	/	+ 1	- 1
[B, Ch]	- 1	- 1	/	0	/	/
[B, Cd]	/	- 1	- 1	/	0	/
[Ch, Cd]	- 1	/	- 1	/	/	0

CLP2	[Ct, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Cd]	[B, Ch]	[B, Cd]	[Ch, Cd]
[Ct, Ch]	0	+ 1	+ 1	+ 1	/	+ 1
[Ct, B]	- 1	0	+ 1	+ 1	+ 1	/
[Ct, Cd]	- 1	- 1	0	/	+ 1	+ 1
[B, Ch]	- 1	- 1	/	0	/	/
[B, Cd]	/	- 1	- 1	/	0	/
[Ch, Cd]	- 1	/	- 1	/	/	0

(“/”表示所在位置的元素不存在)(为了形式统一,可将“/”置为0, 如此处理并不影响后续步骤的判别结果)

SIP	[Ct, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Cd]	[B, Ch]	[B, Cd]	[Ch, Cd]
[Ct, Ch]	0	- 1	+ 1	- 1	/	+ 1
[Ct, B]	- 1	0	+ 1	- 1	+ 1	/
[Ct, Cd]	+ 1	- 1	0	/	+ 1	- 1
[B, Ch]	+ 1	+ 1	/	0	/	/
[B, Cd]	/	+ 1	+ 1	/	0	/
[Ch, Cd]	+ 1	/	+ 1	/	/	0

([B, Ch]、[Ch, Cd]和[Ct, B]都是介稳无变度点)

(3) 图 6-5

CLP1	[G, B]	[G, Ct]	[Ct, B]	CLP1	[B, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Ch]
[G, B]	0	+ 1	+ 1	[B, Ch]	0	+ 1	+ 1
[G, Ct]	- 1	0	- 1	[Ct, B]	+ 1	0	+ 1
[Ct, B]	- 1	- 1	0	[Ct, Ch]	+ 1	+ 1	0

CLP2	[G, B]	[G, Ct]	[Ct, B]	CLP2	[B, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Ch]
[G, B]	0	+ 1	+ 1	[B, Ch]	0	+ 1	+ 1
[G, Ct]	- 1	0	+ 1	[Ct, B]	- 1	0	+ 1
[Ct, B]	- 1	- 1	0	[Ct, Ch]	- 1	- 1	0

SIP	[G, B]	[G, Ct]	[Ct, B]	SIP	[B, Ch]	[Ct, B]	[Ct, Ch]
[G, B]	0	+ 1	+ 1	[B, Ch]	0	+ 1	+ 1
[G, Ct]	+ 1	0	- 1	[Ct, B]	- 1	0	+ 1
[Ct, B]	+ 1	+ 1	0	[Ct, Ch]	- 1	- 1	0

([B, Ch]、[Ct, B]是介稳无变度点)

CLP1	[B, Cd]	[G, Cd]	[G, B]	CLP1	[B, Cd]	[K, Cd]	[K, B]
[B, Cd]	0	+ 1	+ 1	[B, Cd]	0	+ 1	+ 1
[G, Cd]	+ 1	0	+ 1	[K, Cd]	+ 1	0	+ 1
[G, B]	- 1	- 1	0	[K, B]	- 1	- 1	0

CLP2	[B, Cd]	[G, Cd]	[G, B]	CLP2	[B, Cd]	[K, Cd]	[K, B]
[B, Cd]	0	+ 1	+ 1	[B, Cd]	0	+ 1	+ 1
[G, Cd]	- 1	0	+ 1	[K, Cd]	- 1	0	+ 1
[G, B]	- 1	- 1	0	[K, B]	- 1	- 1	0

SIP	[B, Cd]	[G, Cd]	[G, B]	SIP	[B, Cd]	[K, Cd]	[K, B]
[B, Cd]	0	+ 1	+ 1	[B, Cd]	0	+ 1	+ 1
[C, Cd]	- 1	0	+ 1	[K, Cd]	- 1	0	+ 1
[G, B]	+ 1	+ 1	0	[K, B]	+ 1	+ 1	0

([B, Cd]是介稳无变度点)

根据上述的 SIP 矩阵此易于判明, 图 6-3 中无变度点[Ch]是介稳的, 图 6-4 和图 6-5 中无变度点[B, Ch]、[Ch, Cd]和[Ct, B]都是介稳的. 这样, 图 6-3 中只有 4 个稳定无变度点, 图 6-4 中只有 9 个稳定无变度点, 图 6-5 中只有 8 个稳定无变度点.

另外, 根据郭其悌(1979, 1980)的结果也可以知道, 3 元 7 相体系封闭网图上最多只能有 12 个无变度点, 任何实际相图上的无变度点只能少于封闭网图. 因此, 图 6-4 中不可能有 12 个稳定无变度点.

### 6.3 应用符号函数矩阵判别法证明线淘汰规则

李大年、王乐珊和许志宏(1984)所开发的优势区相图计算系统采用的判别方法是基于 Gibbs 自由能最小原理的线淘汰规则。它主要包括如下步骤:

(1) 判别单变度曲线上两个相关无变度点的稳定性

根据单变度曲线在无变度点附近形成的每个夹角须小于  $180^\circ$  (Schrinemakers 法则) 这一要求, 任意两个三相点所属的各条相界线只可能出现如图 6-6 的 4 种情况:

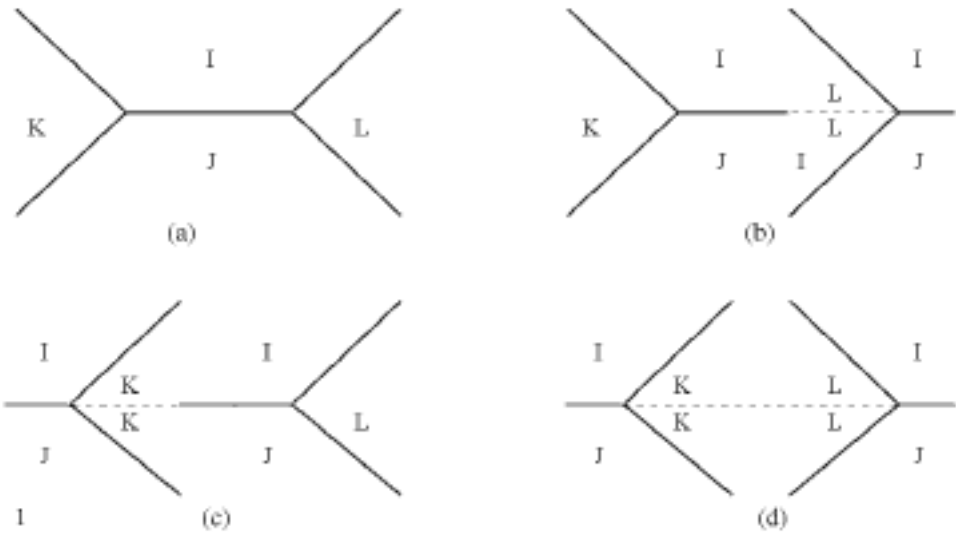


图 6-6 任意两个三相点处相角开口方向的相互关系

图中, “ $\triangleright$  - ”代表具有三条单变度曲线的一个线锥, I, J, K, L 分别代表四个相, 并在图中分别占据不同的相区。

由 IJL 三相点的存在可以推知, 图 6-6(b) 中 L 区不可能出现 I, J 相(但可以出现 K 相)。因此, IJK 三相点必为介稳点。同样地, 由 IJK 三相点的存在可以推知, 图 6-6(c) 中 K 区不可能出现 I, J 相(但可以出现 L 相)。因此, IJL 三相点必为介稳点。同理, 图 6-6(d) 中 IJK 和 IJL 三相点皆为介稳点, 图 6-6(a) 中 IJK 和 IJL 三相点皆为稳定点。

## (2) 判别相角的方向

根据各三相点处单变度曲线的几何特征及一套比较复杂的规则, 判定各三相点处单变度曲线所形成的相角的方向.

## (3) 判别三相点的稳定性

对于复杂体系, 李大年、王乐珊和许志宏(1984) 根据各三相点处相角开口方向的几种情况对单变度曲线上可能出现的三相点的稳定性进行了判别, 结果如下图所示, 其中“+”和“-”分别表示其对应的三相点是稳定的和介稳的.

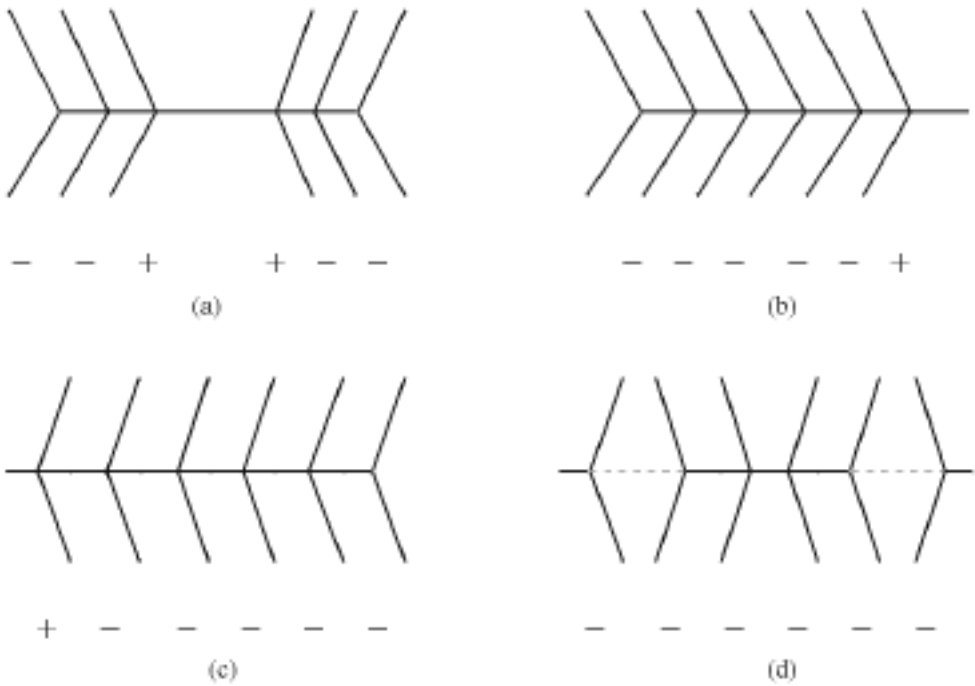


图 6-7 通过多个三相点的单变度曲线上相角开口方向的相互关系

对于图 6-6 和图 6-7 中的每一种情况, 胡家文、殷辉安、唐明林(2000) 提出的判别方法均可给出完全相同的结论. 例如, 对于图 6-6(a) — (d) 中的 4 种情况, 根据各曲线稳定区间和各无变度点相互位置关系的具体情况, 可以分别建立特征值矩阵 CLP1 和 LP2, 进而建立无变度点稳定性的判别矩阵 SIP. 根据矩阵 SIP 很容易确定各无变度点的稳定性. 图 6-6(a), (b), (c), (d) 对应的矩阵 CLP2 均为:

$$\begin{array}{c|cc} \text{CLP2} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & -1 \\ (\text{L}) & +1 & 0 \end{array}$$

而它们所对应的矩阵 CLP 1, SIP 分别为

$$\begin{array}{c|cc} \text{(a)} & & \\ \text{CLP 1} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & -1 \\ (\text{L}) & 1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(b)} & & \\ \text{CLP 1} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & +1 \\ (\text{L}) & +1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(c)} & & \\ \text{CLP 1} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & -1 \\ (\text{L}) & -1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(d)} & & \\ \text{CLP 1} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & -1 \\ (\text{L}) & +1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(a)} & & \\ \text{SIP} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & +1 \\ (\text{L}) & +1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(b)} & & \\ \text{SIP} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & +1 \\ (\text{L}) & -1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(c)} & & \\ \text{SIP} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & +1 \\ (\text{L}) & -1 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{(d)} & & \\ \text{SIP} & (\text{K}) & (\text{L}) \\ \hline (\text{K}) & 0 & -1 \\ (\text{L}) & -1 & 0 \end{array}$$

由上述矩阵可知：图 6-6(a) 中的两个三相点皆为稳定点；图 6-6(d) 中的两个三相点皆为介稳点；图 6-6(b) 中的(K)点(即三相点 IJL)为稳定点，(L)点(即三相点 IJK)为介稳点；而图 6-6(c) 中的(K)点为介稳点，(L)点为稳定点。这一结果与李大年、王乐珊和许志宏(1984)的论断完全一致。

在一元或准一元体系的相图中，相角的方向显然与单变度曲线与无变点的相对位置关系存在着——对应关系。在上面的图 6-

6 和 6-7 中, 如果相角开口向左, 则连接两个无变度点的单变度曲线——公共曲线的稳定区间必位于无变度点的右侧; 如果相角开口向右, 则公共曲线的稳定区间必位于无变度点的左侧. 也就是说, 在一元或准一元体系的相图中, 在公共曲线所连接的任一无变度点附近, 相角的开口方向必与公共曲线稳定部分的伸展方向相反.

李大年、王乐珊和许志宏(1984)的线淘汰规则比较直观, 其基本依据是一元体系相图中的一个简单的拓扑性质: 三相点处单变度曲线所形成的每个夹角必小于  $180^\circ$ ; 对于二元或二元以上的体系来说, 线淘汰规则显然会遇到困难. 因为: 对于二元或二元以上的具体多元体系, 如果其相图中确存在三相平衡点, 则此点处单变度曲线的夹角却不一定都小于  $180^\circ$ ; 例如, 在常温常压下三元水盐体系的质量分数图和摩尔分数图以及恒压下部分互溶的二元体系的 T-X 相图中, 无变度点处两条稳定单变度曲线所形成的夹角大于  $180^\circ$  的情况是较常见的. 另外, 对于退化反应, 其相应的单变度曲线所形成的夹角有两种情况: 一是  $0^\circ$ ; 二是  $180^\circ$ . 对于多元体系, 除了少数可按一元体系处理的(“准一元”)体系外, 通常只存在一般意义上的无变度点, 而不存在一元体系相图中的“三相点”. 对于二元或多元体系, 无变度点周围的曲线一般不止 3 条, 因而除公共曲线以外的其它曲线可以形成的相角可能很多. 这时, 选用什么样的相角, 或者说, 能不能再用相角来判别无变度点的稳定性, 就成了一个需要进一步探讨的问题.

## 第 7 章 多体系相图计算机 成图过程与成图软件

在本课题研究的前期(1997年前),作者利用 Holland(1990)的矿物热力学数据,根据改进的符号函数矩阵判别法用 PASCAL 语言编写了多体系 p-T-X 相图的成图软件 PHD. 用该软件计算了若干个 1 级多体系的 p-T, p-X, T-X 相图. 绘图工作系用点阵打印机完成(其所用数据由 PHD 提供),其中已发表的相图中有一部分系重新清绘而成.

在本课题研究的后期(1997年后),作者利用 Berman(1988)的矿物热力学数据,根据前文所述的热力学计算模型和进一步改进的符号函数矩阵判别法用 Turbo PASCAL 6.0 语言编写了多体系 p-T-a 相图的成图软件 PTA-Diag. 用该软件对若干个 1 级和 2 级(即  $n+3$  和  $n+4$  相)多体系的 p-T, p-loga, T-loga,  $\log a_1$ - $\log a_2$  相图进行了计算和有关判别,最后将所得的图形数据进行优化,并存入文件. 至此,多体系稳定平衡相图中所需的各条曲线的数据全部准备妥当,剩下的工作就是图形的屏幕显示、标记注释、修改和打印. 这些工作可借助现成的图形处理软件来完成,具体成图过程系用二维绘图软件 Grapher(1988年版)实现的.

鉴于符号函矩阵判别法在水盐体系相图中的应用在前文中已有详细论述,此处只拟给出该法对矿物、岩石多体系相图的若干计算及成图结果.

## 7.1 p-T 相图

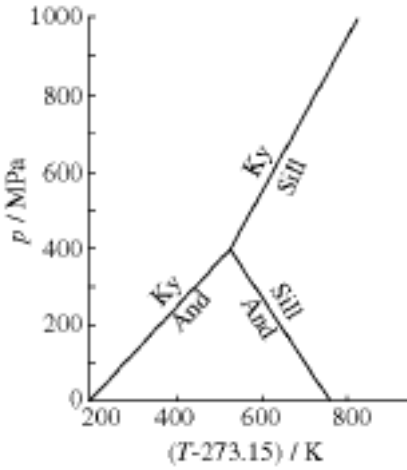


图 7-1a 1元3相体系  
(And-Ky-Sill)的 p-T 相图  
(殷辉安, 1992; 胡家文, 1998)

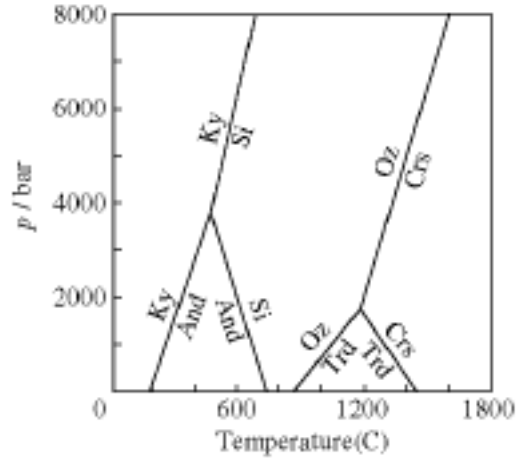


图 7-1b 1元3相体系(And-Ky-Sill)  
的 p-T 相图  
(Perkins et al., 1986)

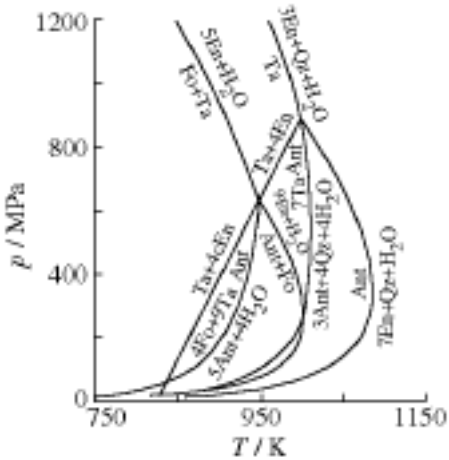


图 7-1c 3元6相系(And-En-Fo  
-Ta-Qz-H<sub>2</sub>O)的 p-T 相图  
(胡家文、殷辉安、唐明林, 2000)

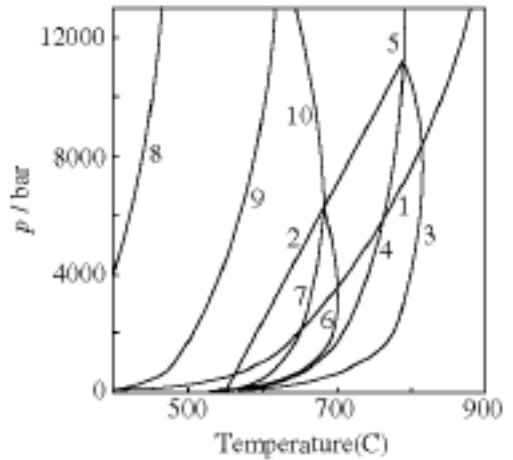
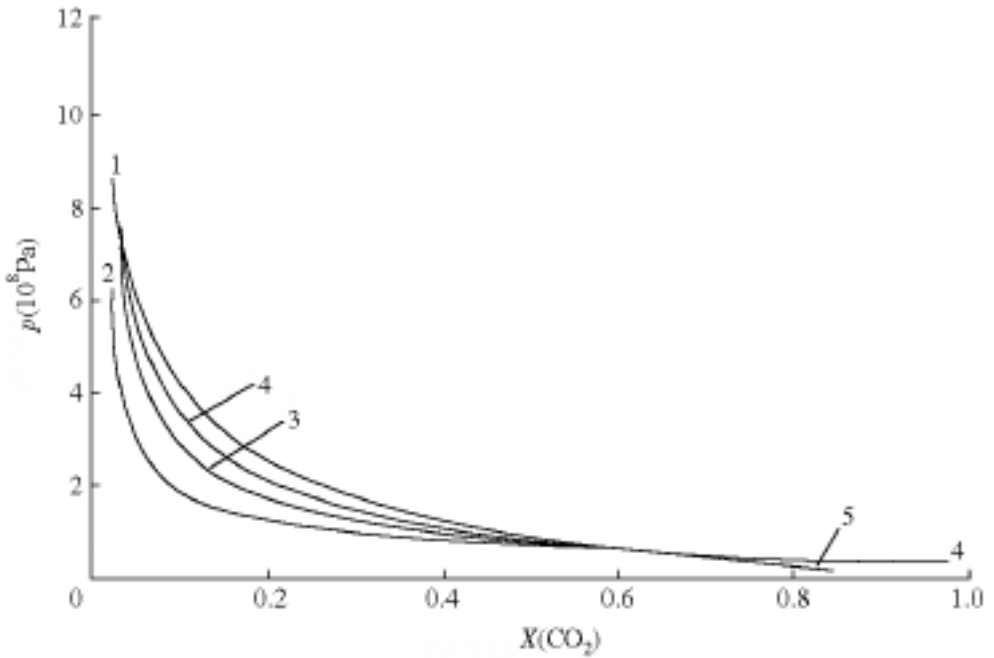


图 7-1d 3元6相系(Ant-En-Fo  
-Ta-Qz-H<sub>2</sub>O)的 p-T 相图  
(Perkins et al., 1986)

## 7.2 p-X 相图



1.  $4Q_z + 3D_o + H_2O = 3C_c + T_a + 3CO_2$ ;
2.  $3C_c + 2T_a = CO_2 + D_o + H_2O + Tr$ ;
3.  $4Q_z + 6C_c + 5T_a = 6CO_2 + 2H_2O + 3Tr$ ;
4.  $4Q_z + T_a + 2D_o = 4CO_2 + Tr$ ;
5.  $8Q_z + 5D_o + H_2O = 3C_c + 7CO_2 + Tr$ .

$T = 673.15 \text{ K}$

图 7-2a 5元 7相(物种)体系 Cc-Do-Ta-Tr-Qz-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的 p-X(CO<sub>2</sub>)相图  
(殷辉安、韩文喜, 1996)

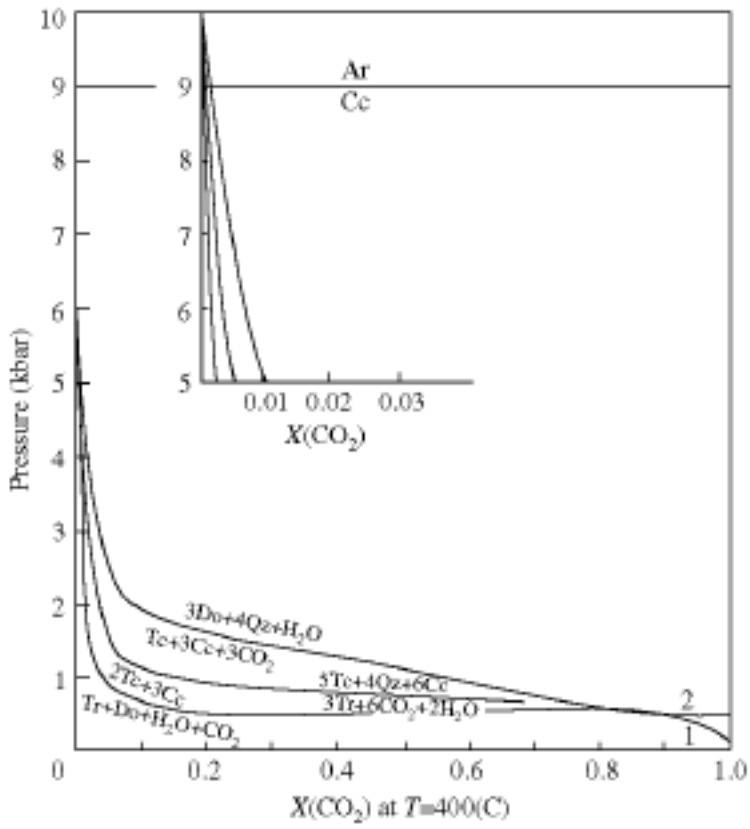
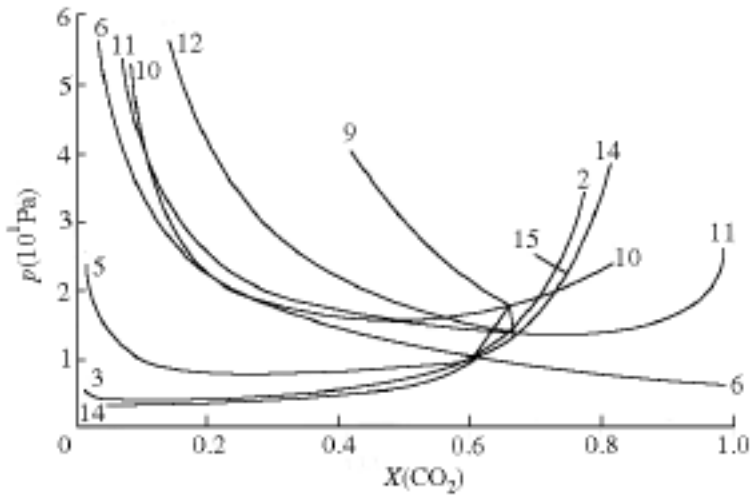


图 7-2b 5 元 7 相(物种)体系 Cc-Do-Ta-Tr-Qz-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的 p-X(CO<sub>2</sub>) 相图  
(Brown et al., 1988)



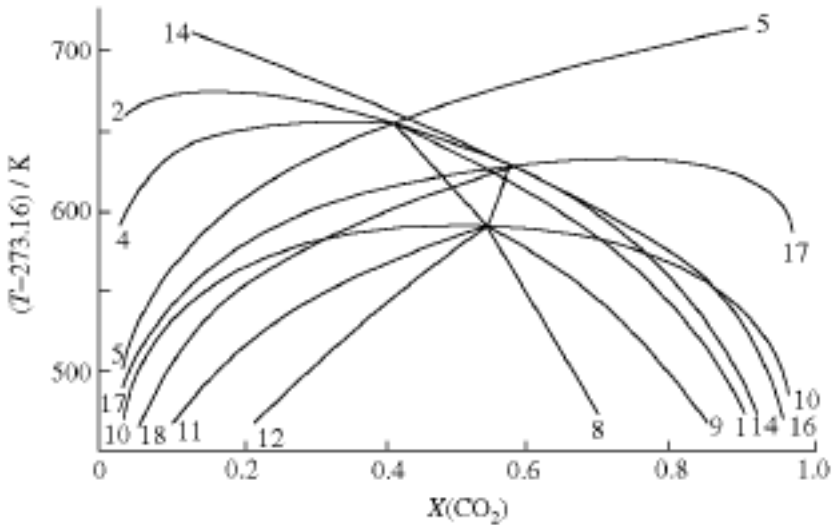
- (Tr): 1.  $8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Di} + 5\text{Do} + 2\text{Sp} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 8\text{Cc}$ ;  
 2.  $\text{Cln} + 2\text{Cc} = 4\text{H}_2\text{O} + \text{Di} + \text{Fo} + \text{Do} + \text{Sp}$ ;  
 3.  $2\text{Cln} + 2\text{Cc} = 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 2\text{Di} + 5\text{Fo} + 3\text{Sp}$ ;  
 4.  $2\text{Cln} + \text{Do} = 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{Di} + 4\text{Fo} + 2\text{Sp}$ ;  
 5.  $\text{Cln} + 2\text{Do} = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 3\text{Fo} + 2\text{Cc} + 3\text{Sp}$ ;  
 6.  $\text{Di} + 3\text{Do} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Fo} + 4\text{Cc}$ .
- (Fo): 7.  $8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Di} + 5\text{Do} + 2\text{Sp} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 8\text{Cc}$ ;  
 8.  $16\text{H}_2\text{O} + 7\text{Do} + 8\text{Tr} + 6\text{Sp} = 14\text{CO}_2 + 6\text{Cln} + 23\text{Di}$ ;  
 9.  $3\text{H}_2\text{O} + 7\text{Cc} + 5\text{Tr} + 2\text{Sp} = 7\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 17\text{Di}$ ;  
 10.  $3\text{Cc} + \text{Tr} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 4\text{Di} + \text{Do}$ .
- (Cc): 11.  $50\text{Do} + 4\text{Tr} = 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 + 13\text{Di} + 6\text{Fo}$ ;  
 12.  $9\text{Do} + 8\text{Tr} + 2\text{Sp} = 18\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 25\text{Di}$ ;  
 13.  $16\text{H}_2\text{O} + 7\text{Do} + 8\text{Tr} + 6\text{Sp} = 14\text{CO}_2 + 6\text{Cln} + 23\text{Di}$ ;  
 14.  $5\text{Cln} + 4\text{Di} = 18\text{H}_2\text{O} + 7\text{Fo} + 2\text{Tr} + 5\text{Sp}$ ;  
 15.  $13\text{Cln} + 4\text{Do} = 50\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2 + 23\text{Fo} + 2\text{Tr} + 13\text{Sp}$ ;  
 16.  $2\text{Cln} + \text{Do} = 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{Di} + 4\text{Fo} + 2\text{Sp}$ .

T = 823.15 K

图 7-2c 6元9相(物种)体系 Cc-Cln-Di-Do-Fo-Sp  
 -Tr-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的 p-X(CO<sub>2</sub>)相图

(殷辉安、韩文喜, 1996)

### 7.3 T-X 相图



- (Tr):
1.  $\text{Cln} + 2\text{Cc} = 4\text{H}_2\text{O} + \text{Di} + \text{Fo} + \text{Do} + \text{Sp}$ ;
  2.  $3\text{Cln} + 2\text{Cc} = 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 2\text{Di} + 5\text{Fo} + 3\text{Sp}$ ;
  3.  $2\text{Cln} + \text{Do} = 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{Di} + 4\text{Fo} + 2\text{Sp}$ ;
  4.  $\text{Cln} + 2\text{Do} = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 3\text{Fo} + 2\text{Cc} + 3\text{Sp}$ ;
  5.  $\text{Di} + 3\text{Do} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Fo} + 4\text{Cc}$ ;
  6.  $8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Di} + 5\text{Do} + 2\text{Sp} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 8\text{Cc}$ .

- (Fo):
7.  $8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Di} + 5\text{Do} + 2\text{Sp} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 8\text{Cc}$ ;
  8.  $11\text{CO}_2 + 8\text{Cln} + 23\text{Cc} = 29\text{H}_2\text{O} + 17\text{Do} + 3\text{Tr} + 8\text{Sp}$ ;
  9.  $2\text{Cln} + 14\text{Cc} + 2\text{Tr} = 10\text{H}_2\text{O} + 11\text{Di} + 7\text{Do} + 2\text{Sp}$ ;
  10.  $3\text{Cc} + \text{Tr} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 4\text{Di} + \text{Do}$ ;
  11.  $16\text{Cc} + 8\text{Tr} + 2\text{Sp} = 10\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 29\text{Di} + 30\text{Do}$ ;
  12.  $3\text{H}_2\text{O} + 7\text{Cc} + 5\text{Tr} + 2\text{Sp} = 7\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 10\text{Di}$ ;
  13.  $16\text{H}_2\text{O} + 7\text{Do} + 8\text{Tr} + 6\text{Sp} = 14\text{CO}_2 + 6\text{Cln} + 23\text{Di}$ .

- (Cc):
14.  $5\text{Cln} + 4\text{Di} = 18\text{H}_2\text{O} + 7\text{Fo} + 2\text{Tr} + 5\text{Sp}$ ;
  15.  $2\text{Cln} + \text{Do} = 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{Di} + 4\text{Fo} + 2\text{Sp}$ ;
  16.  $13\text{Cln} + 4\text{Do} = 50\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2 + 23\text{Fo} + 2\text{Tr} + 13\text{Sp}$ ;
  17.  $50\text{Do} + 4\text{Tr} = 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 + 13\text{Di} + 6\text{Fo}$ ;
  18.  $9\text{Do} + 8\text{Tr} + 2\text{Sp} = 18\text{CO}_2 + 2\text{Cln} + 25\text{Di}$ ;
  19.  $16\text{H}_2\text{O} + 7\text{Do} + 8\text{Tr} + 6\text{Sp} = 14\text{CO}_2 + 6\text{Cln} + 23\text{Di}$ .

$p = 400 \text{ MPa}$

图 7-3a 6元9相(物种)体系 Cc-Cln-Di-Do-Fo-Sp-Tr-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的 T-X(CO<sub>2</sub>)相图

(韩文喜, 1993)

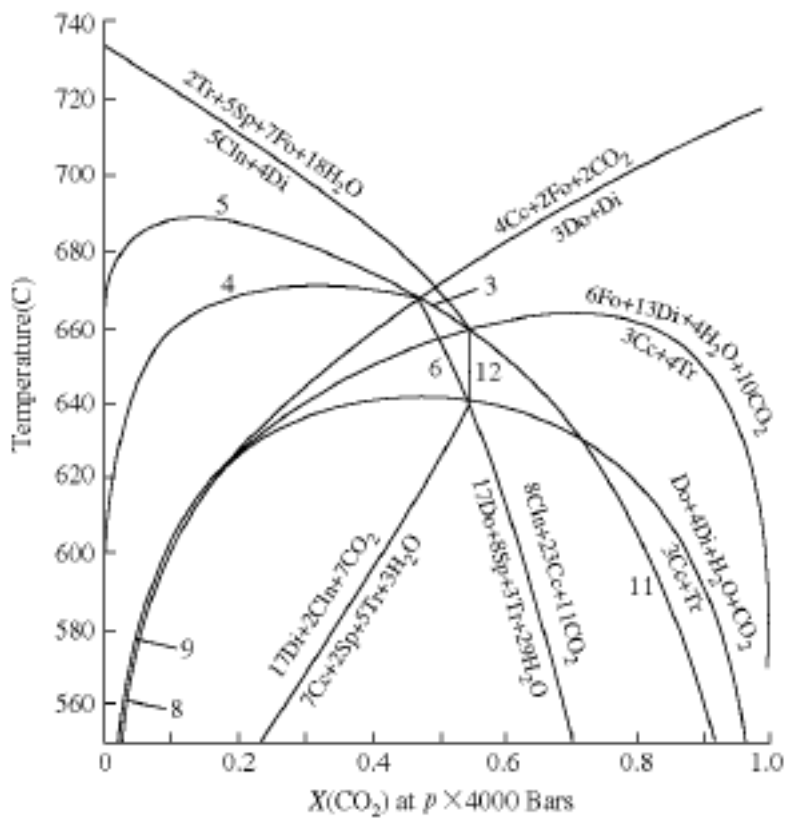
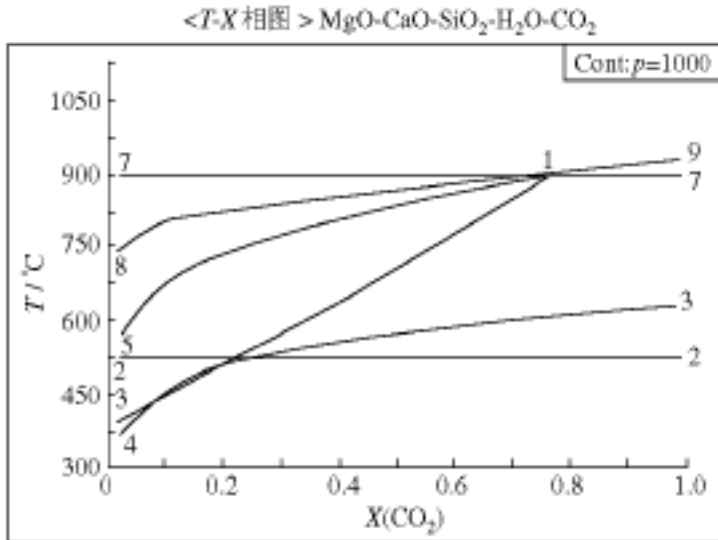


图 7-3b 6元 9相(物种)体系 Cc-Cln-Di-Do-Fo-Sp-Tr-Qz-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
 的 T-X(CO<sub>2</sub>)相图  
 (Brown et al., 1988)



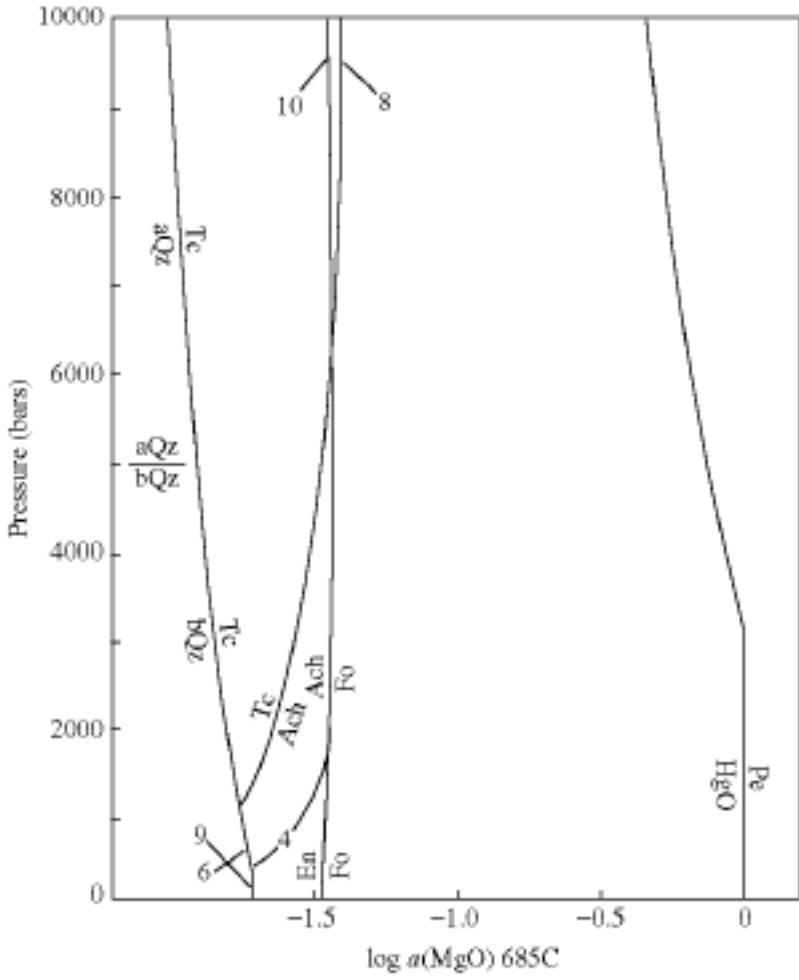
- (Geh): 1.  $\text{CO}_2 + \text{Gr} = \text{Cc} + \text{An}$   
 2.  $\text{Gr} + \text{Qz} + \text{Ab} + 2\text{Wo}$   
 3.  $\text{Cc} + \text{Qz} = \text{CO}_2 + \text{Wo}$   
 4.  $2\text{Cc} + \text{Qz} + \text{An} = 2\text{CO}_2 + \text{Gr}$
- (Qz): 5.  $3\text{CO}_2 + \text{Gr} + \text{Geh} = 3\text{Cc} + 2\text{An}$   
 6.  $\text{CO}_2 + \text{Gr} = \text{CcAn} + 3\text{Wo}$   
 7.  $2\text{Gr} = \text{Geh} + \text{An} + 2\text{Wo}$   
 8.  $\text{Gr} + \text{Cc} = \text{CO}_2 + \text{Geh} = 2\text{Wo}$   
 9.  $2\text{Cc} + \text{An} = 2\text{CO}_2 + \text{Geh} + \text{Wo}$
- $p = 100 \text{ MPa}$

图 7-3c 4元7相(或物种)体系 An-Cc-Gr-Geh-Wo-Qz  
 -CO<sub>2</sub> 的 T-X(CO<sub>2</sub>) 相图

(韩文喜, 1993)

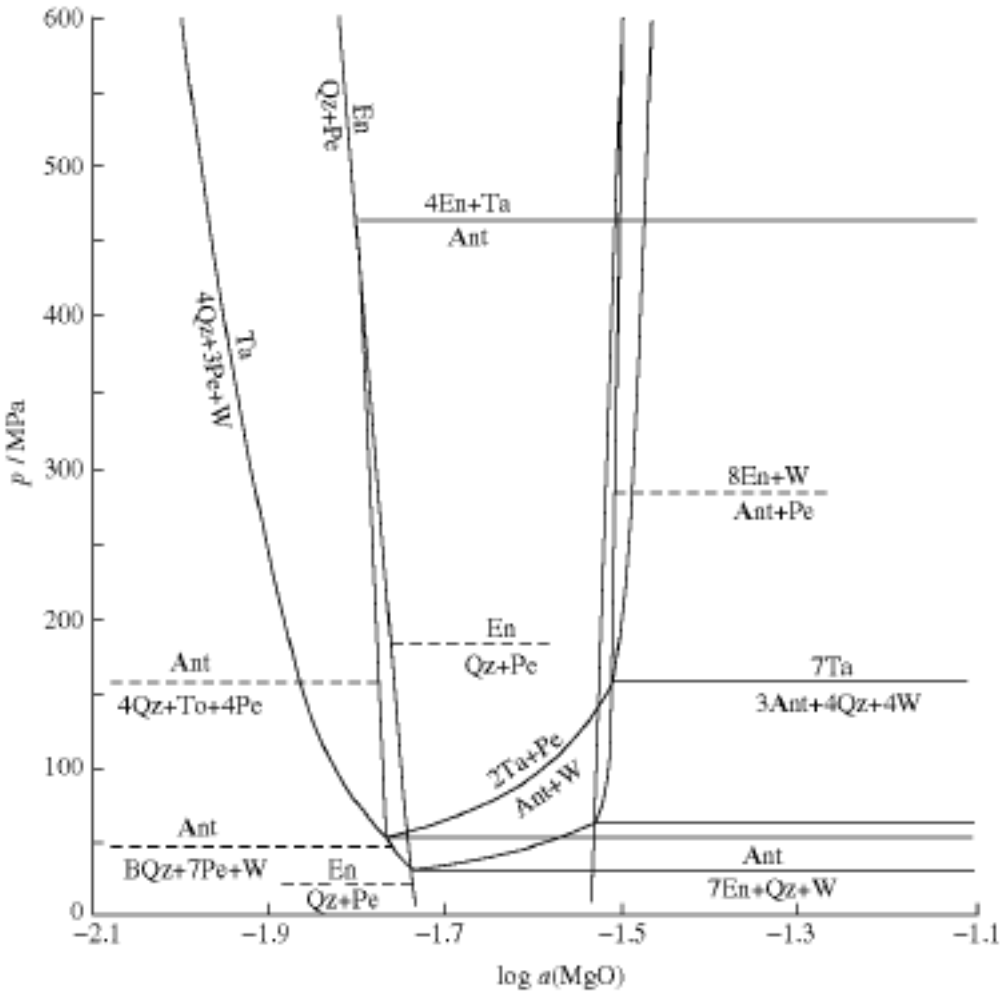






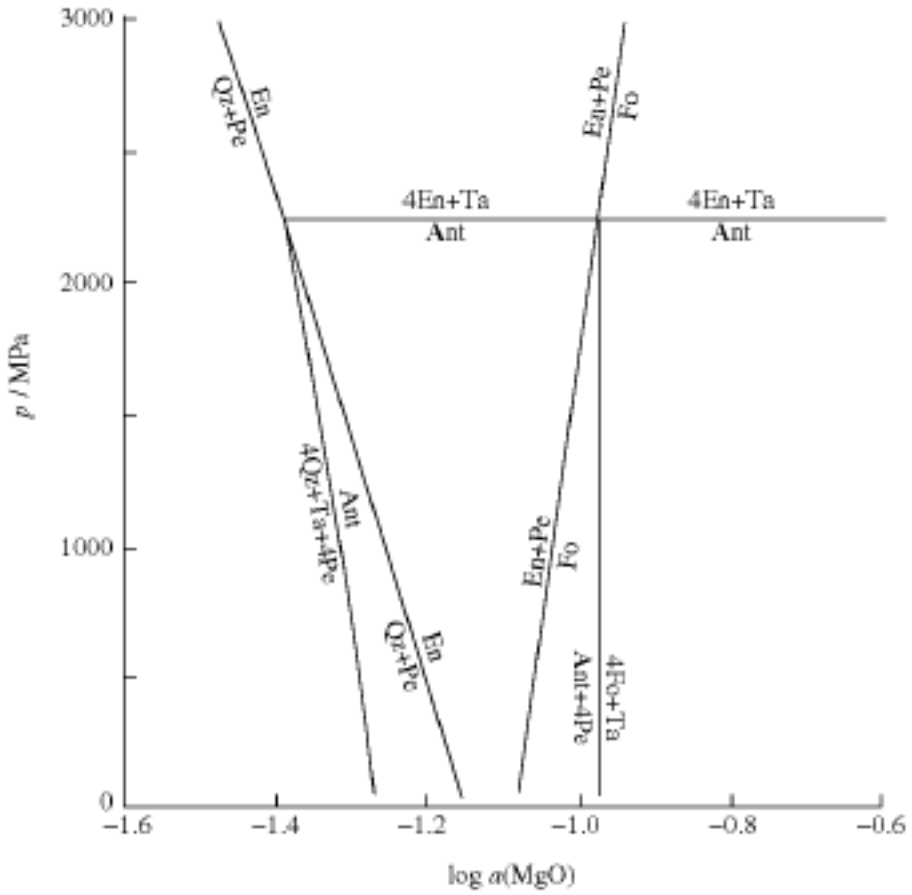
$$T = 685 + 273.15 \text{ K}$$

图 7-4b 三元 7 相体系(Ant-En-Fo-Ta-Qz-Pe-W)的  $p$ - $\log a(\text{MgO})$  相图  
(Brown & Berman, 1989)



$T = 650 + 273.15 \text{ K}$

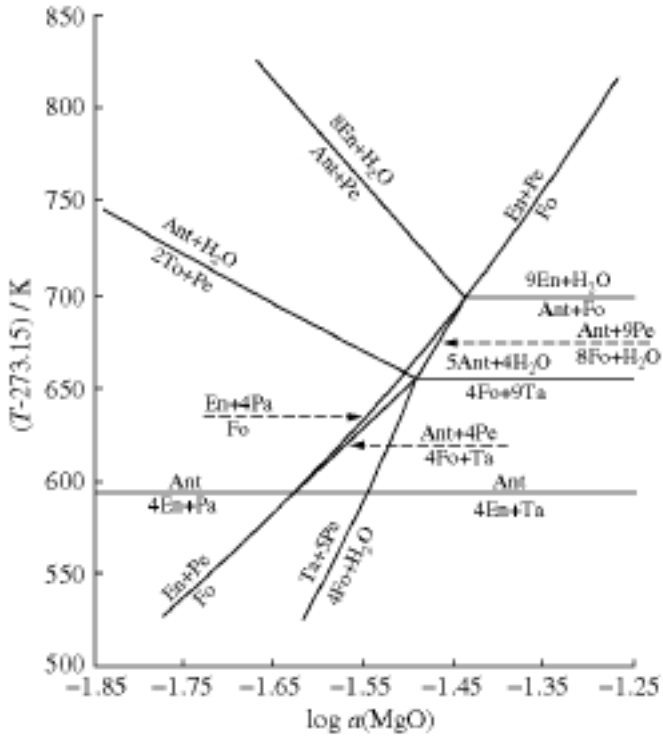
图 7-4c 3 元 7 相体系 (Ant-En-Fo-Ta-Qz-Pe-W) 的  $p$ - $\log a(\text{MgO})$  相图 (本书作者)



$T = 1273.15 \text{ K}$

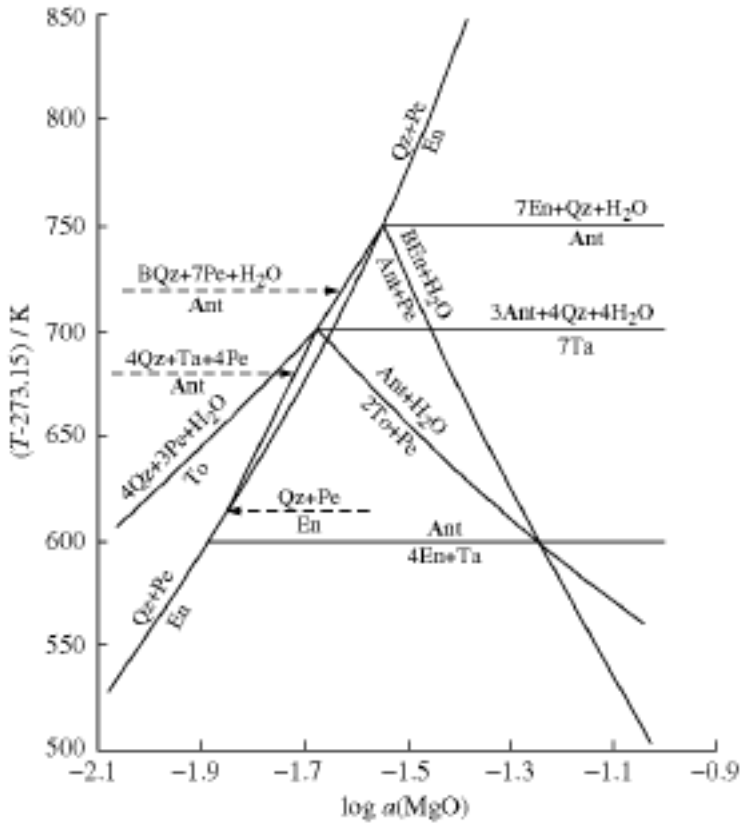
图 7-4d 3 元 7 相体系 (Ant-En-Fo-Ta-Qz-Pe-W) 的  $p$ - $\log a(\text{MgO})$  相图  
 (W 相在整个相图上保持介稳)  
 (本书作者)

## 7.5 T-loga 相图



$p = 200 \text{ MPa}$

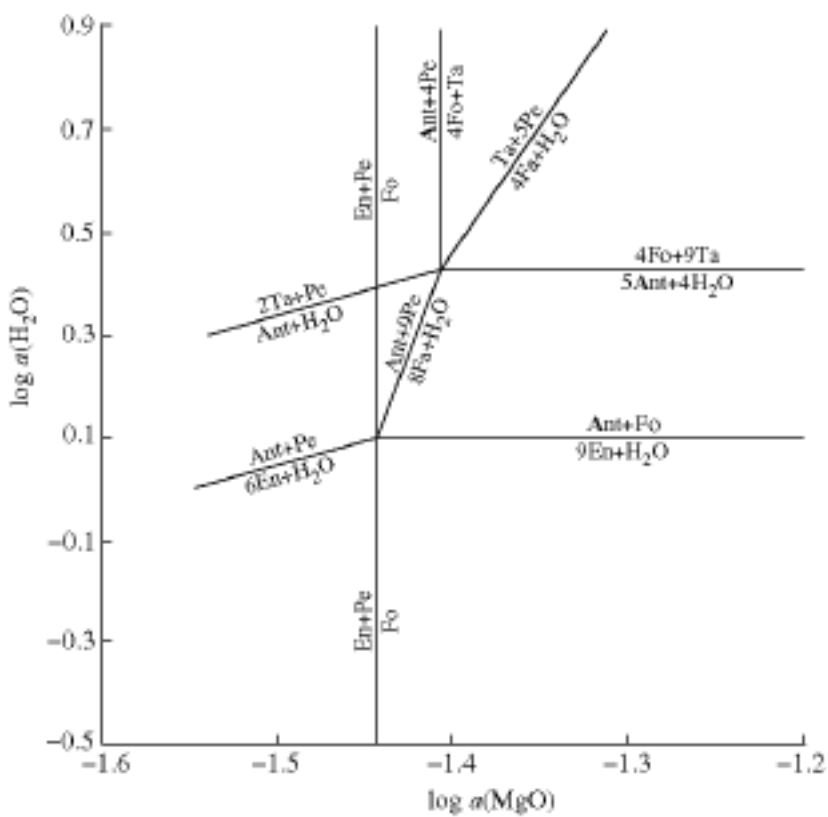
图 7-5a 3元6相体系 Ant-En-Fo-Ta-Pe-W 的 T-loga 相图  
(本书作者)



$p = 200 \text{ MPa}$

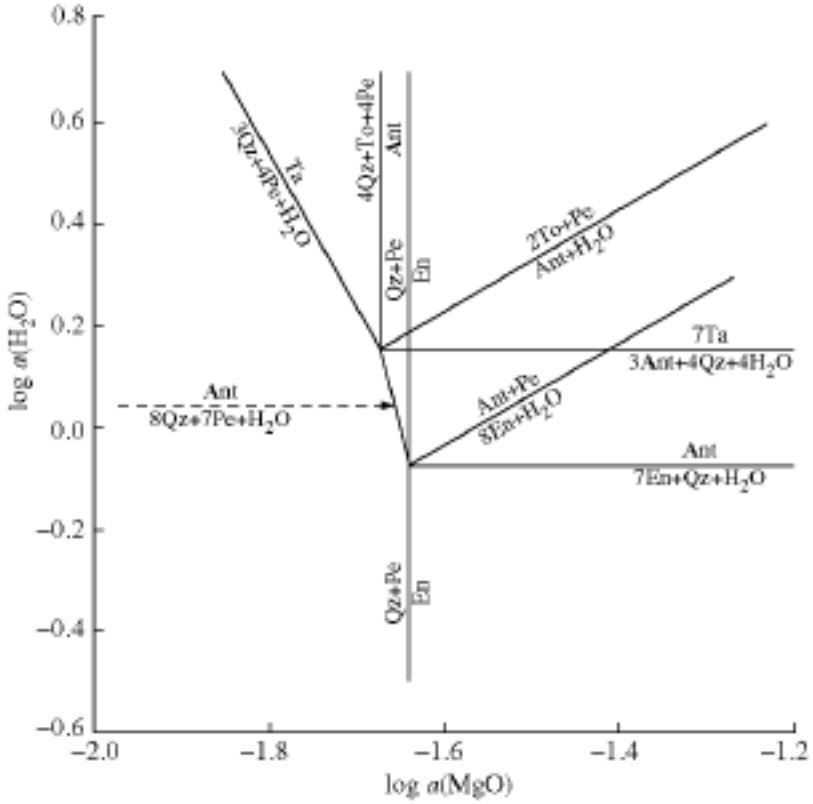
图 7-5b 3元6相体系 Ant-En-Qz-Ta-Pe-W 的 T-loga 相图  
(本书作者)

## 7.6 $\log a_1$ - $\log a_2$ 或 $\ln a_1$ - $\ln a_2$ 相图



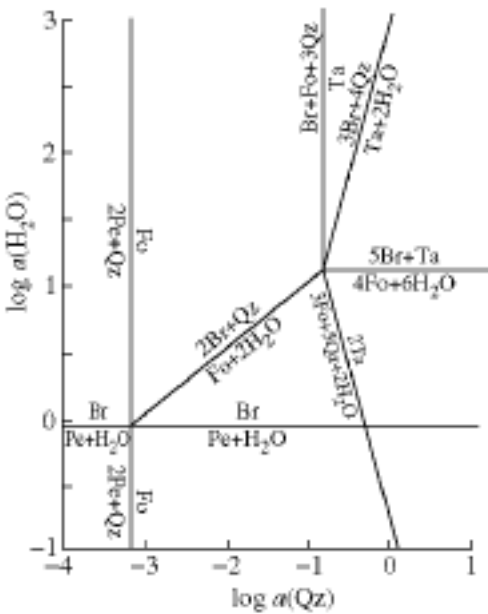
$T = 973.15 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ MPa}$

图 7-6a 3元6相体系 Ant-En-Fo-Ta-Pe-W 的  $\log a(\text{H}_2\text{O})$ - $\log a(\text{MgO})$  相图  
(本书作者)



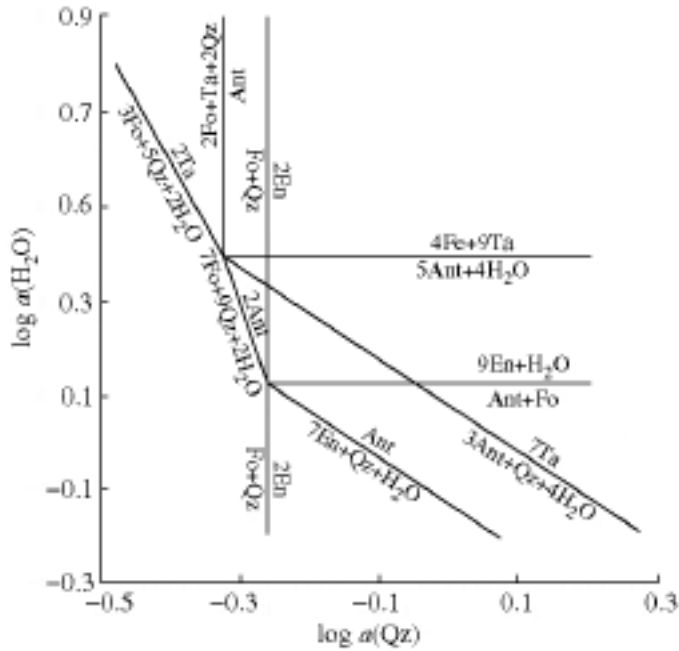
$T = 973.15 \text{ K}, p = 100 \text{ MPa}$

图 7-6b 3元6相体系 Ant-En-Qz-Ta-Pe-W 的  $\log a(\text{H}_2\text{O})$ - $\log a(\text{MgO})$  相图 (本书作者)



$p = 100 \text{ MPa}, T = 973.15 \text{ K}$

图 7-6c 3元6相体系 Br-Pe-Fo-Ta-Qz-W 的  $\log a(\text{H}_2\text{O})$ - $\log a(\text{Qz})$  相图 (胡家文、殷辉安、唐明林, 2000)



$p = 100 \text{ MPa}, T = 973.15 \text{ K}$

图 7-6d 3元6相体系 Ant-En-Fo-Ta-Qz-W 的  $\log a(\text{H}_2\text{O}) - \log a(\text{Qz})$  相图 (本书作者)

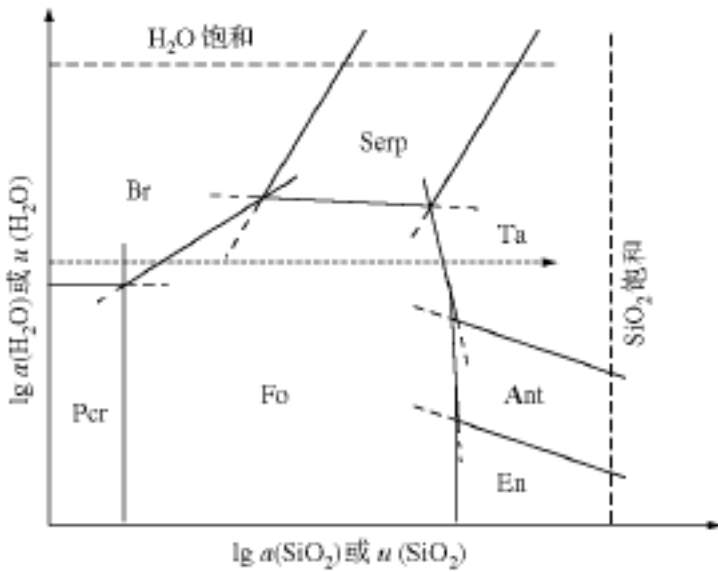
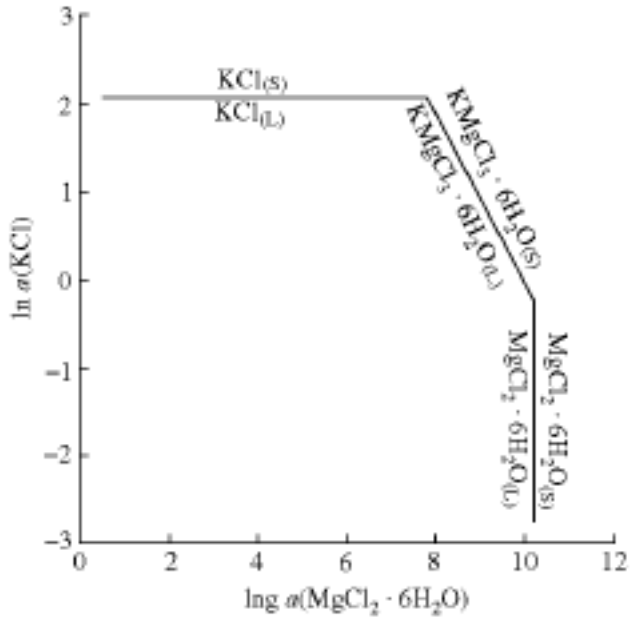
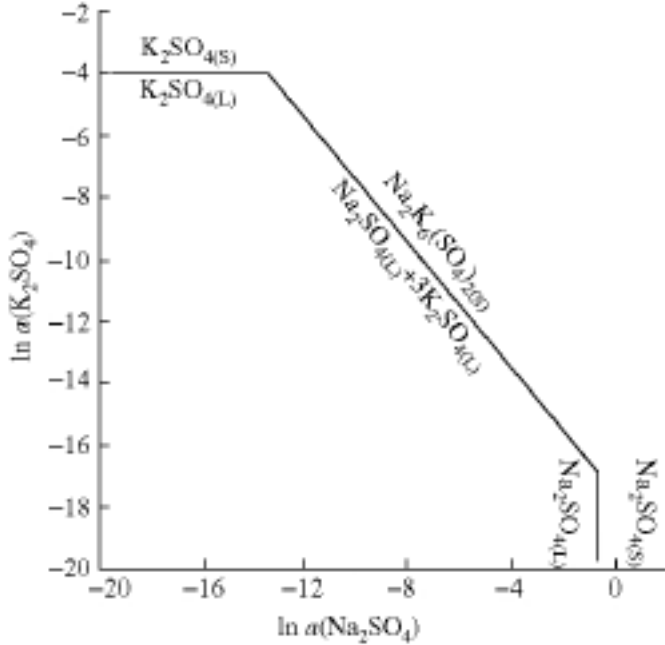


图 7-6e 3元7相体系 (Br-Pe-Ant-En-Fo-Serp-Ta-Qz-W) 的(定性) $\log a(\text{H}_2\text{O}) - \log a(\text{Qz})$  相图 (源自 H. A. Yin 与 H. J. Greenwood 的私人通讯, 可参见殷辉安(1988))



$p = 0.1 \text{ MPa}, T = 298.15 \text{ K}$

图 7-6f 3 元 4 相体系  $\text{KCl(s)}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}-\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}-\text{L}$  的  $\ln a(\text{KCl})-\ln a(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  相图  
(本书作者)



$p = 0.1 \text{ MPa}, T = 298.15 \text{ K}$

图 7-6g 3 元 4 相体系  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})-\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})-\text{NaK}_3\text{SO}_4(\text{s})-\text{L}$  的  $\ln a(\text{Na}_2\text{SO}_4)-\ln a(\text{K}_2\text{SO}_4)$  相图  
(本书作者)

## 7.7 与文献相图的比较

就以上实例而言,从总体上看,本工作的软件所成相图与文献报道基本一致,所不同的是,稳定无变度点和稳定单变度曲线的位置和数目有所差异.我们认为引起这种差别的主要原因应该是所用热力学数据和计算模型的差异(见表 7-1).

表 7-1 不同研究者所用的数据

研究者	所用热力学数据
Perkins, Brown & Berman (1986)	R. G. Berman (1985)
殷辉安(1992)	Helgeson (1978)
殷辉安、韩文喜(1996)	Powell & Holoand (1990)
胡家文、殷辉安、唐明林(1998)	R. G. Berman (1988)

从  $p$ - $T$  相图来看,作者的结果与文献报道的差别只在稳定无变度点和稳定单变度曲线的位置.可以看出,1元3相体系(Ant-Ky-Sill) $p$ - $T$ 相图(图 7-1a)中的无变度点与 Perkins, Brown & Berman (1986) (图 7-1b)及殷辉安(1992)的计算值都很吻合.3元6相体系(Ant-En-Fo-Ta-Qz-W)的  $p$ - $T$ 相图(图 7-1c)中, $p$  较低的无变度点与 Perkins, Brown & Berman (1986) (图 7-1d)的计算值非常吻合,而  $p$  较高的无变度点则介于殷辉安(1992)与殷辉安、韩文喜(1996)的计算值之间,而与 Perkins, Brown & Berman (1986)的计算值相差较大.

作者计算的3元7相体系(Ant-En-Fo-Ta-Qz-Pe-W)的  $p$ - $\log a(\text{MgO})$ 相图与文献报道的差别较大.图 7-4a 中  $p$  较低的2个无变度点与 Brown & Berman (1989) (图 7-4b)的相应无变度点的计算值非常接近,但图 7-4a 中的各个无变度点周围的曲线均比 Brown & Berman (1989)的报道多出2条;另外,图 7-4a 比 Brown

& Berman(1989)的结果多了2个缺失水相的无变度点. 这种差别的原因是, Brown & Berman(1989)实际上将此体系视为有2个活动组分( $\text{H}_2\text{O}-\text{MgO}$ )的一元体系, 故对每一无变度组合只算出3条曲线, 即未计算缺失W相和缺失Pe相的单变度曲线, 同时也未计算缺失W相的无变度点. 为检查图7-4a的可靠性, 作者还计算了上述体系650+273.15 K及1273.15 K下的 $p-\log a(\text{MgO})$ 相图, 即图7-4c和d. 这两个图中均存在2个缺失水相的无变点, 这个结果和图7-4a是完全一致的, 从而说明图7-4a多出的2个无变点并非偶然.

从 $\log a(\text{H}_2\text{O})-\log a(\text{Qz})$ 相图来看, 本书作者计算的图7-6的c和d中各个无变度点与单变度曲线所成的直线网构形与殷辉安(1988, p. 137)引用的图形(图7-6e)很相似, 所不同的是, 由于缺乏蛇纹石的有关数据, 本书作者的计算没有包括蛇纹石. 另外, 图7-6的c和d中各个无变度点周围的曲线均比上述文献图形多出2条. 看来, 图7-6e的作者实际上将此体系视为有2个活动组分( $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ )的一元体系, 故对每一无变度组合只算出3条曲线. 鉴于上述文献图形没有说明其相应的温度压力条件, 也未给出坐标刻度, 所以这里只能与之作定性的比较.

## 7.8 几种成图软件

### 7.8.1 Ge0-Calc

Ge0-Calc是一个可在微机上使用的软件包, 它包括相图计算程序、矿物和水溶液物种的热力学数据库、用于已算相图的观看和打印的辅助程序. PTX-SYSTEM和PTA-SYSTEM是Ge0-Calc的两个主程序. 其中, 前者用于计算完整的 $p-T$ ,  $p-X_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$ ,  $T-X_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$ 相图, 后者用于计算 $a-a$ ,  $T-a$ ,  $p-a$ 相图. 在此,  $a$ 指矿物、气态或水溶液物种的热力学活度(或其比值、乘积). 在Ge0-Calc

的热力学数据库中, 水溶液物种和矿物的热力学数据分别来自 Helgeson (1981) 和 Berman (1988) 的报道. 使用这个软件包至少需要具有 640 K 内存、协处理器、图形显示卡 (CGA, EGA, Hercules) 的 IBM 或兼容个人机. 现拟对 Ge0-Calc 的相图计算程序和辅助程序略作介绍.

### (1) 相图计算程序

以 PTX-SYSTEM 为例. PTX-SYSTEM 的用户界面是一系列可供选项和更改参数的屏幕. 相图类型 (p-T, p-X, T-X) 及输入、输出单元的文件名变化 (包括驱动器名称和目录) 均在前两个屏幕中实现. 然后, 程序自动读取数据库, 并在第三个屏幕中显示全局性选项, 如体系、相图边界、所绘曲线稳定或介稳特征以及相标记详略的选择. 第四个屏幕显示待计入、待投影和不予考虑的相. 第五个屏幕仅当所选相在程序的数据中有相应的固溶体模型时才出现. 此后, 程序开始计算相图, 计算进程的统计信息显示于第六个屏幕的三个窗口中.

### (2) 辅助程序

PLOT/H 和 PLOTS 用以在视频显示器上显示相图, 并可以放大或拉近从相图中所选的部分. PLOT/H 在显示器上显示图形, 运行时使用能兼容 IBM 的分辨率为  $640 \times 200$  的 CGA, 或分辨率为  $720 \times 348$  的 Hercules 卡. 为提高相图的可读性, 平衡曲线对应的字符标记的倾斜角与曲线的倾斜角是相同的. 此外, PLOTS 也支持分辨率为  $640 \times 350$  的 EGA. PLOTS 程序提供了在屏幕上预览图形 (plots) 的一个快捷方式, 该方式优先于用 PRINTER 或 LASER 程序产生的硬拷贝.

LASER 该程序用于在至少具有 1.5 MB 内存的 HP-LASERJET- 打印机上产生高分辨率的输出图形的硬拷贝. 该程序允许改变线条的类型和宽度.

PRINTER 该程序用于在至少具有 1.5 MB 内存的 EPSON 或兼容的点阵打印机上产生高分辨率的相图的硬拷贝, 但其分辨

率要低于 LASER 产生的硬拷贝。

CLEAN 对于一个比较复杂的相图, PTX-SYSTEM 或 PTA-SYSTEM 输出的图形通常会由于反应标记的相互重叠而难以阅读. 该程序用于改善复杂相图的可读性. 它或者将被覆盖的反应标记换个地方, 或者用序号替代彼此冲突的反应标记, 同时将这些序号及其相应的反应写入一个独立的文件. 此程序执行后, 就可以在屏幕上显示出改善了的图形, 或用 PRINTER 或 LASER 程序产生其硬拷贝.

### 7. 8. 2 THERMOCAL

自 80 年代后期以来, Powell, Holland 及其合作者开发了一个关于矿物、岩石相图成图软件 THERMOCAL. 该软件有若干种不同的版本. 它既可以绘制 AFM 共生图, 也可以绘制 p-T 投影图, 特定组成条件下的假 p-T 相图, 特定组成、特定温度条件下的假 p-x 相图, 特定组成、特定压力条件下的假 T-x 相图; 它既可以绘制单幅相图, 也可以用所绘制的系列相图构成“相图电影” (phase diagram movies). 它可以下载到 DOS、Power Mac 及其它 Mac 版本, 其绘图过程使用 Mathematica<sup>TM</sup> 中功能, 所绘图形精美, 图形中有丰富的相标记. 为便于人为控制和绘图, 该软件还提供了输入其它图形软件的功能. 该软件的数据库也有若干种不同的版本. 其当前版本的软件和数据库及其它附件可参见: <http://rubens.its.unimelb.edu.au/~rpowell/THERMOCAL/THERMOCALC.html>. 有兴趣者也可从 Journal of Metamorphic Geology 的网址去了解到它的具体信息. 现将其有关重要材料列于表 7-2(据 Powell, Holland & Worley, 1998).

表 7-2 THERMOCAL 简介

类型	内容
软件	THERMOCALC v2.6 for DOS
	THERMOCALC v2.6 for Power Mac
	THERMOCALC v2.6 for other Macs (168 K Macs)
数据库	TH. PD ('20apr96') for DOS
	THPDATA1 and THPDATA2 ('20apr96') for Mac
提供文件	开始(启动)
	运行 THERMOCALC
	根据注解运行 THERMOCALC(文件登录)
	用 Mathematica 组装相图
Mathematica 功能	低级功能(如画线等)
	共生图的高级功能
	使用各种功能的充足示例
相图电影	在 3 kbar 下从 500 到 580 时的 AFM 共生图
	在 510 ~ 650 及 5 ~ 10.5 kbar 条件下的假 T-x 截面

### 7.8.3 PHD 和 PTA-Diag

#### 1. PHD

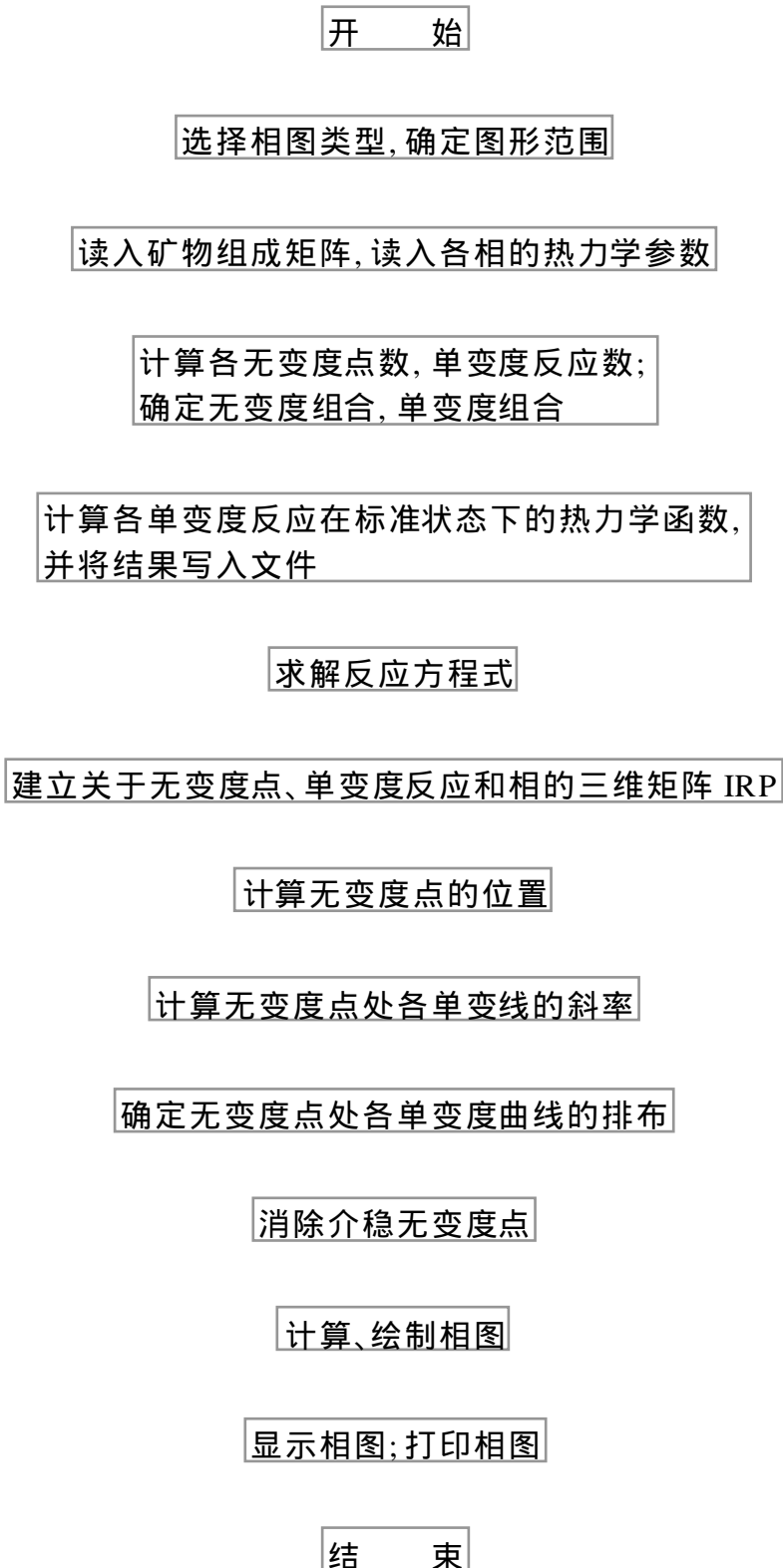
##### (1) 适用范围

该软件可以计算矿物岩石多体系的  $p$ - $T$ ,  $p$ - $X$ ,  $T$ - $X$  相图, 其中包括纯物质或固定组成体系的  $p$ - $T$  相图及含混合物体系在定  $X$  下的  $p$ - $T$  相图. 如果对所涉及到的热力学计算公式作适当的修改, 该软件还可以用来计算含固溶体体系的  $p$ - $T$ - $X$  相图.

##### (2) 软件的组成

矿物组成文件 SP. DAT; 热力学据文件 THER. DAT; 相图的热力学计算程序 PDDC. PAS, 用以计算相图中的无变点、单变度曲线; 相图的自动成图程序 PDAP. PAS, 根据前面的计算结果自动绘制相图; 相图的打印、输出程序 PDMP. PAS, 可自由调整坐标轴的刻度及图形显示范围.

### (3) 软件的计算和绘图过程框图



### (4) 软件的运行方法

建立矿物组成文件 SP.DAT, 其形式如:

	MgO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
En	2	2	0
Qz	0	1	0
H <sub>2</sub> O	0	1	0
Ta	3	4	1
Ant	7	8	1

选择相图类型, 并给定相图计算的条件和范围(如表 7-3 所示)

表 7-3 相图计算前的条件选择

相图类型	类型参数值	计算条件	相图计算范围
p-T 相图	TY= 1	给 X 定值	p, T 的最大值与最小值
T-X 相图	TY= 2	给 p 定值	T, X 的最大值与最小值
p-X 相图	TY= 3	给 T 定值	p, X 的最大值与最小值

运行软件 PHD, 即可自动计算、显示给定体系稳定平衡相图. 在用户参与下, 还可调整坐标轴的刻度, 改变图形显示范围, 以及打印图形.

#### (5) 热力学数据库和计算精度

该软件采用 Holland & Powell(1990)拟合得到的的矿物热力学数据. 这套数据的特点是: 矿物数量多(共涉及 123 种矿物); 精度比较高.

为保证相图的准确度, 该软件在用二分法求解单变度曲线时设置了较高的计算精度要求, 具体情况如表 7-4:

表 7-4 PHD 的计算精度

所计算的量	温度 T	压力 p	由能变 $rG_m$
计算精度	$dT < 1.0E-5$ K	$dp < 1.0E-4$ bar	$d_rG_m < 1.0E-4$ J/mol

#### (6) PHD 与 Ge0-Calcul 的比较 (如表 7-5):

表 7-5 PHD 与 Ge0-Calc 的比较

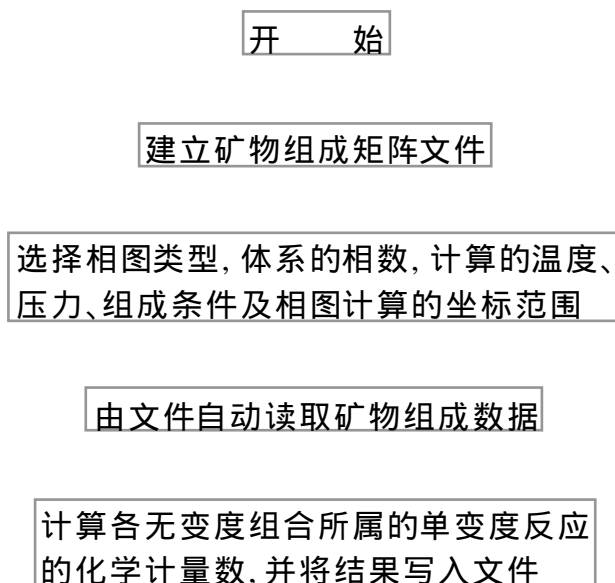
比较项目	Ge0-Calc	PHD
化学反应方程式的求法	元素与相矩阵变换	氧化物与相矩阵反演法
单变度曲线求法	梯度法	二分法
无变度点的计算方法	根据单变度曲线上相邻两点的稳定性的变化来确定	解反应平衡方程组成的非线性方程组
稳定单变度曲线的判别	自由能比较法	符号函数矩阵判别法
稳定无变度点的判别	自由能比较法	符号函数矩阵判别法

## 2. PTA-Diag

### (1) PTA-Diag 的适用范围

本软件可以计算矿物岩石多体系的  $p$ - $T$ ,  $p$ - $\log a$ ,  $T$ - $\log a$ ,  $\log a_1$ - $\log a_2$  相图及等温等压下三元水盐体系的  $\log a_1$ - $\log a_2$ ,  $\mu$ - $\mu$  相图; 所计算的体系可以是开放的, 也可以是封闭的, 并且可以包括多组分混合流体相、固溶体、电解质溶液等复杂相态及化学反应、一级相变、相变、无序过程等多种过程. 该软件稍作修改即可用来计算  $p$ - $\mu$ ,  $T$ - $\mu$ ,  $\mu$ - $\mu$ ,  $p$ - $X$ ,  $T$ - $X$ ,  $X_1$ - $X_2$  等相图. 如果改变本软件的热力学数据库及相应的热力学计算程序, 则本软件还可用来处理其它体系的  $p$ - $T$ ,  $p$ - $\log a$ ,  $T$ - $\log a$ ,  $\log a_1$ - $\log a_2$  相图.

### (2) PTA-Diag 的计算过程框图



计算各单变度反应在标准状态下的热力学函数, 并将结果写入文件

计算各条单变度曲线

计算每两条曲线的交点及各交点处某一坐标  $X_m$  的平均值; 按此平均值计算各反应在无变度点处的  $[rG_m(i)/X_q]_{X_c}$  值

建立矩阵 LL, SD

计算各无变度组合所属的参考曲线在无变度点附近的稳定区间, 建立曲线稳定区间的特征值矩阵 LP

根据矩阵 LP 及无变度点坐标的平均值, 分别建立关于无变度点连线的稳定区间特征值矩阵 CLP1 和 CLP2, 由此求得矩阵 SIP, 判别出各无变度点的稳定性

确定各稳定无变度点所属单变度曲线坐标  $X_q$  的平移量(在计算的误差范围内)

将各单变度曲线平移, 使各无变度组合所属的所有曲线交于一点

根据矩阵 LP 判断各稳定无变度点所属曲线的稳定区间, 并将平移后各曲线在稳定区间内的数据点写入文件

使用二维图形软件 Grapher 读取图形数据, 并进行图形的显示, 标注, 修改, 打印

结 束

### (3) PTA-Diag 的成图过程框图

开 始

运行 Grapher.exe, 进入 Grapher 的图形处理环境

设定当前图形数据文件的路径;  
设定将要用到的输出设备

输入图形数据文件名, 并确定图中曲线的  
连线方式, 画点方式, 数据剪裁方式, 等

确定坐标轴长度、起点和终点坐标;  
并设定坐标轴的名称、刻度等参数

输入要标记或注释的文本信息,  
选择文本信息的位置、字体型号和大小

观看图形效果, 对标记或注释信息  
进行修改(拖移、旋转、放缩)

将图形信息存盘, 产生优化的绘图文件

打印图形

结 束

### (4) PTA-Diag 中非线性方程的计算精度

软件对流体相体积, 反应曲线及曲线交点的计算精度如下表所示. 这样的计算精度所带来的误差远小于所用热力学数据的误差.

表 7-6 软件 PTA-Diag 中非线性方程的计算精度

计 算 项	计 算 精 度	相 图 类 型
流体体积 dV	$1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$	p-T, p-loga, T-loga, loga <sub>1</sub> -loga <sub>2</sub> 相图
反应曲线 d <sub>r</sub> G <sub>m</sub>	$1.0 \times 10^{-5} \text{ J/mol}$	p-T 相图
d <sub>r</sub> G <sub>m</sub>	0.0	p-loga, T-loga, loga <sub>1</sub> -loga <sub>2</sub> 相图
曲线交点 dp	$1.0 \times 10^{-5} (100 \text{ kPa})$	p-T, p-loga 相图
dT	$1.0 \times 10^{-5} \text{ K}$	T-loga 相图
dloga	$1.0 \times 10^{-5}$	loga <sub>1</sub> -loga <sub>2</sub> 相图

#### 7.8.4 PTA-Diag 与成图软件 Ge0-Calc 和 PHD 的比较

表 7-7 PTA-Diag 与 Ge0-Calc 的比较

软 件	Ge0-Calc	PTA-Diag
理论依据	自由能最小化方法	符号函数矩阵法
理 论 模 型	模型复杂、难懂， 不易理解和掌握	模型浅显、简单， 易于理解和掌握
软 件 适 用 范 围	(1) 矿物岩石体系的 p-T, p-X, T-X, p-loga, T-loga, loga <sub>1</sub> -loga <sub>2</sub> 相图; (2) 未涉及 CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O 外的流体和水溶液中的物种	(1) 矿物岩石体系的 p-T, p-loga, T-loga, loga <sub>1</sub> -loga <sub>2</sub> 相图; (2) 可处理包括 CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O 在内的多组分混合流体相及电解质水溶液
模 型 适 用 范 围	原则上适用于各类热力学体系和各类稳定平衡相图	原则上适用于各类热力学体系和各类稳定平衡相图
图形效果	图形精美	图形精美
界面设计	选项较多, 水平较高	不及 Ge0-Calc

表 7-8 PTA-Diag 与 PHD 的比较

软 件	PHD	PTA-Diag
理论模型	符号函数矩阵法	经过改进和扩展的符号函数矩阵法
模 型 适 用 范 围	原则上适用于各类热力学体系和含变量 $p$ 或 $T$ 的二维稳定平衡相图	原则上适用于各类热力学体系和各类稳定平衡相图
判 别 方 法	稳定无变度点和稳定单变度曲线的判别方法有待简化	有关判别方法都很简洁具体, 因而易于在程序中实现
软 件 适 用 范 围	(1) 矿物岩石体系的 $p$ - $T$ , $p$ - $X$ , $T$ - $X$ 相图 (2) 未涉及 $CO_2$ , $H_2O$ 外的流体和水溶液中的物种	(1) 矿物岩石体系的 $p$ - $T$ , $p$ - $a$ , $T$ - $a$ , $a_1$ - $a_2$ 相图 (2) 可处理包括 $CO_2$ , $H_2O$ 在内的多组分混合流体相及电解质水溶液
图 形 效 果	图形不够美观, 标注也不够理想	图形精美, 标注也很方便

## 参 考 文 献

- [1] 蔡晨, 关于  $n+k$  相多体系( $k \geq 4$ )封闭网图的构造, 中国科学, 1981, (1): 79~86.
- [2] 蔡晨, 在热力学相平衡中的一个组合问题, 科学通报, 1981, (11): 646~648.
- [3] 陈斐, 朱自强, 姚善泾, 含盐体系汽液平的热力学一致性检验, 化工学报, 1989, 40(2): 196~202.
- [4] 陈群来, 汪文川, 实用温度函数型 PR 方程及其在低碳醇混合物中的应用, (I) 纯物质饱和蒸汽压, 化工学报, 1991, 42(2): 208~216.
- [5] 陈新志, 皮有宏, 吴兆立, 侯虞钧, 基于  $G^E$  模型的 MH 方程在二元流体相平衡中的应用, 化工学报, 1994, No. 5: 32~35.
- [6] 程伟基,  $n+3$  相多体系物理实在网的拓扑结构——以二元五相系为例, 科学探索, 1983, 3(1): 53~61.
- [7] 程伟基, 二元  $n+m$  ( $m \geq 3$ ) 相多体系可能实在网的拓扑结构, 中国科学 B 辑, 1986, (2): 184~194.
- [8] 程伟基, 王基, 郭其悌, 岩石成因网上  $n+2$  相组合平衡  $p$ - $T$  线锥的构筑, 中国科学 B 辑, 1988, (1): 76~84.
- [9] 程伟基, 郭其悌, 二元六相( $n+4$ )多体系的八点直线网图——由物理实在网图推导, 中国科学 B 辑, 1989, (4): 419~424.
- [10] 房春晖, 牛自得, 刘子琴, 陈敬清,  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元体系 25 的介稳相图, 化学学报, 1991, V. 49: 1062~1070.
- [11] 房春晖, 宋彭生, 陈敬清,  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元体系 25 介稳相图的理论计算, 盐湖研究, 1993, No. 1~2: 16~21.
- [12] H. J. Greenwood 编, 曹万木, 陈昆林 译, 热力学在岩石学和矿床学的应用, 第一版, 地质出版社, 1978.
- [13] 过明道, 李天祥, 叶桃红, 匡军, 系统平衡分析的元素势法, 中国科学技术大学学报, 1997, 27(1): 88~93.

- [14] 郭其悌, 一元多体系相图, 地球化学, 1979a, (4): 308 ~ 321.
- [15] 郭其悌,  $n+4$  相多体系的拓扑结构, 中国科学, 1979b, (8): 800 ~ 808.
- [16] 郭其悌, 一元五相( $n+4$ )多体系相平衡的图示研究, 科学通报, 1980a, (1): 48.
- [17] 郭其悌, 金观涛, 一元  $n+k$  相多体系封闭网图中无变度点数和相数间的关系及其对 Kujawa 经验公式的证明, 科学通报, 1980b, (23): 1084 ~ 1086.
- [18] 郭其悌, 二元六相( $n+4$ )多体系的封闭网图, 中国科学, 1980c, (2): 172 ~ 179.
- [19] 郭其悌, 一元五相( $n+4$ )多体系的全网系及对相图具体构型的应用, 中国科学, 1980d, (5): 461 ~ 466.
- [20] 郭其悌, 多体系的单变度曲线基本定理, 科学通报, 1981, (6): 360 ~ 3620.
- [21] 郭其悌, 二元六相( $n+4$ )多体系封闭网图的再研究, 中国科学, 1981, (2): 211 ~ 215.
- [22] 郭其悌, 蔡晨, 论  $n+k(k \geq 3)$  相多体系封闭网图的某些性质, 中国科学 B 辑, 1982b, (3): 274 ~ 280.
- [23] 郭其悌, 王声远,  $n+k(k \geq 4)$  多体系封闭网图的拼合原理, 中国科学 B 辑, 1982a, (1): 79 ~ 86.
- [24] 郭其悌,  $n+k(k \geq 4)$  多体系封闭网图的拼合原理的应用——一元六相( $n+5$ )多体系封闭网图的全网系, 中国科学 B 辑, 1985, (1): 61 ~ 69.
- [25] 郭其悌, 多体系相平衡图示理论的进展, 地球化学文集(中国科学院地球化学研究所卅周年专辑), 科学出版社, 1986, 256 ~ 261.
- [26] 郭其悌, 程伟基, 由封闭网和物理实在网理论对二元六相( $n+4$ )多体系八点直线网图的推导, 中国科学院地球化学研究所年报——成立三十周年纪念学术报告会专集, 1986, 197 ~ 199.
- [27] 郭其悌, 王声远, 关于莱河矿的热力学稳定性, 中国科学院地球化学研究所年报——成立三十周年纪念学术报告会专集, 1986, 199 ~ 200.

- [28] 郭其悌, 王声远, 莱河矿热稳定性的热力学再分析, 中国科学 B 辑, 1987, (8): 883 ~ 892.
- [29] 郭其悌, 程伟基, 二元六相( $n+4$ )多体系的八点直线网图——由九点封闭网图推导, 中国科学 B 辑, 1988, (12): 1334 ~ 1342.
- [30] 韩文喜,  $n$  元  $n+k$  ( $k>2$ ) 相体系稳定平衡相图的自动成图, 成都理工学院硕士学位论文, 1993.
- [31] 何贤江, 郭志琴, 苏裕光, 15  $\text{KCl-NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  四元体系相平衡研究, 化学学报, 1991, 49(2): 128 ~ 134.
- [32] 侯虞钧, 张彬, 唐宏青, 马丁-侯状态方程向液态发展, 化工学报, 1981, No. 1: 1 ~ 10.
- [33] 胡家文, 多体系相图计算机成图原理和方法的改进, 成都理工学院硕士学位论文, 1998.
- [34] 胡家文, 殷辉安, 唐明林, 关于稳定单变度曲线自动判别的一种简洁的普适性方法, 化学研究与应用, 1999, 11(1): 86 ~ 88.
- [35] 胡家文, 殷辉安, 唐明林, 简洁普适的多体系稳定平衡相图计算机成图理论与方法——SFM 法, 中国科学 B 辑, 2000, 30(4): 353 ~ 360.
- [36] 胡望月, 侯虞钧, 马丁-侯(M-H)状态方程计算二元液液平衡, 化工学报, 1989, No. 1: 10 ~ 17.
- [37] 胡望月, 郭锡平, 侯虞钧, MH 状态方程使用 DDLC 混合规则计算混合物临界轨迹, 化工学报, 1991, (4): 508 ~ 513.
- [38] 胡英, 吕瑞东, 刘国杰, 陈曜南, 物理化学(上册), 第三版, 高教出版社, 1988.
- [39] 胡英, 流体的分子热力学, 高教出版社, 1982.
- [40] 黄子卿, 电解质溶液理论导论(修订版), 北京: 科学出版社, 1983.
- [41] 金作美, 肖显志, 梁世梅,  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  介稳相图的研究, 化学学报, 1980, 38(4): 313 ~ 321.
- [42] 李冰, 王庆忠, 李军, 房春晖, 宋彭生, 三元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+(\text{Mg}^{2+})/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  25 相关系和溶液性质的研究, 物理化学学报, 1994, 10(6): 536 ~ 541.
- [43] 李大年, 王乐珊, 许志宏, 计算机与应用化学, 1984, (1): 36.
- [44] 李君发, 殷桃荣, 复杂体系的汽液平衡, 化学工程, 1992, 20(6): 25 ~ 30.

- [45] 李平, 许志宏, 修正的硬球三参数状态方程: ( ) 计算流体的饱和性质, 化工学报, 1993, 44(2): 129~135.
- [46] 李平, 马沛生, 衣守志, 赵志刚, 丛霖滋, 基团对应态法(CSGC), 用于纯物质饱和蒸汽压的估算, 化工学报, 1995, 46(3): 332~337.
- [47] 李仕伦, 黄瑜, 孙雷, 孙良田, 一个新的三次型状态方程, 西南石油学院学报, 19(3): 17~25.
- [48] 李心清, 杨乃沟泥质片岩矿物共生组合及其形成条件——矩阵代数投影分析方法及多相平衡理论的应用, 成都地质学院硕士学位论文, 1991.
- [49] 李心清, 殷辉安, 闻格, 实际体系矿物共生关系的矩阵代数投影分析, 矿物学报, 1994, 14(3): 257~263; EOS, 75(16): 355.
- [50] 李以圭, 金属溶剂萃取热力学, 清华大学出版社, 北京, 1988.
- [51] 林传仙, D. M. Burt, 张哲儒, 中国若干钨矿床相平衡关系, 地球化学, 1984, No. 1: 22~29.
- [52] 林传仙, 张哲儒, 白正华,  $n+3$  和  $n+4$  相多体系网图, 中国科学 B 辑, 1982, (2): 177~185.
- [53] 刘洪来, 冯国祥, 胡英, 对 PR 方程的改进用于混合物汽液平衡计算, 天然气化工, 1987, (2): 48~54.
- [54] 刘叔仪, 热力学  $n$  维相图的分割原理(镶加原理), 科学探索, 1981, (1).
- [55] 刘志杰, 张卫, 万永中, 张剑云, 王季陶, 碳氢氧体系低压金刚石非平衡态系列相图, 化学通报, 1999, (2): 59~62.
- [56] 马鸿文, 结晶岩热力学概论(第一版), 北京: 地质出版社, 1993.
- [57] J. M. 普劳斯尼茨等著, 骆赞椿, 吕瑞东, 刘国杰, 谭子明译, 流体相平衡的分子热力学, 第二版, 化学工业出版社, 1990.
- [58] 宋彭生, 房春晖, 李军, 水盐体系溶解度计算中的电解质溶液 Pitzer 模型, 盐湖研究, 1997, 5(3~4): 47~53.
- [59] 宋彭生, 罗志农, 三元水盐体系 25 溶解度的预测, 化学通报, 1983, (12): 12~19.
- [60] 沈一忠, 冯耀声, 侯虞均, 局部组成型 M-H(81) 状态方程, 化工学报, 1991, (5): 577~585.

- [61] 谭飞, 扬基础, 沈忠耀, 汪家鼎, 超临界流体  $p$ - $V$ - $T$  方程的研究, 化工学报, 1988, (6): 688~697.
- [62] 田民波, 王英华, 用微型计算机绘制合金相图, 清华大学学报, 1987, 27(6): 32~40.
- [63] 童景山, 李敬, 流体热物理性质的计算, 北京: 清华大学出版社, 1982.
- [64] 涂光炽, 地球化学, 上海科技出版社, 1984.
- [65] 王季陶, 郑培菊, 人造金刚石低压合成的非平衡定态相图研究, 科学通报, 1995, 40: 1056.
- [66] 王季陶, 非平衡定态相图——人造金刚石的低压气相生长热力学, 科学出版社, 2000.
- [67] 王季陶, 张卫, 非生命体系中负熵反应和反应耦合的定量计算——一个“简单”而又“神秘”的低压人造金刚石的热力学问题, 复旦大学学报(自然科学版), 1999, 38(1): 75~79.
- [68] 王季陶, 张卫, 刘志杰, 金刚石低压相生长的热力学耦合模型, 科学出版社, 1998.
- [69] 王利生, 郭天民, 立方硬链扰动方程, 化工学报, 1992, 43(5): 540~548.
- [70] 王声远, 莱河矿稳定性的热力学分析, 地球化学, 1980, (1): 31~42.
- [71] 王声远, Schreinemakers 线锥的某些性质及其实用意义, 科学通报, 1981a, (8): 487~490.
- [72] 王声远,  $P$ - $T$  线锥和  $P$ - $\mu$  线锥“转向”关系, 中国科学, 1981b, (10): 1241~1247.
- [73] 王声远, 包含一个未知熵的单变线斜率符号的判断及相平衡实验反应的选择, 地球化学, 1982, (3): 270~275.
- [74] 王岳军, 张琴华, 郑海飞, 实验地球化学研究进展, 地球科学进展, 1996, 11(1): 30~34.
- [75] 汪文川, 仲崇立, 韦藤幼, 含氢系统的新混合规则及其在工业氮洗塔中的应用, 化工学报, 1990, 18(1): 16~21.
- [76] 汪蓉, 胡家文, 唐明林, 殷辉安, 符号函数矩阵判别法在水盐相图计算机成图中的应用,  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  型  $W_1$ - $W_2$ 、 $X_1$ - $X_2$  和  $m_1$ - $m_2$  相图, 四川大学学报(自然科学版), 1998, 35(4): 601~606.

- [77] B. J. 伍德, D. G. 弗雷泽 著, 张昌明 译, 地质热力学基础, 北京: 地质出版社, 1981.
- [78] 许志宏, 王乐珊, 无机热化学数据库, 北京: 科学出版社, 1987.
- [79] 尹爱君, 李晶, 李新海, 黄克雄, 蒋汉瀛, 无机物及化学反应热力学计算软件, 中南工业大学学报, 1996, 27(1): 100~103.
- [80] 殷辉安, 岩石学相平衡, 北京: 地质出版社, 1988.
- [81] 殷辉安, INSI 法由 REP 数据获取矿物热力学性质, 科学通报, 1991, 36(15): 1196.
- [82] 殷辉安, 自动绘制  $n$  元  $n+2$  相体系稳定平衡  $p$ - $T$  相图的简易方法, 科学通报, 1991, 36(19): 1516.
- [83] 殷辉安,  $n$  元  $n+2$  相体系稳定平衡  $p$ - $T$  相图的计算- 自动成图, 中国科学 B 辑, 1992, 2: 129~134.
- [84] 殷辉安, INS 法由逆转实验数据导出矿物反应标准焓变的一个 FORTRAN 77 程序, 化学通报, 1993a, (1): 55~59.
- [85] 殷辉安, 矿物热力学数据的获取, 地球科学进展, 1993b, 8(2): 33~39.
- [86] 殷辉安, 韩文喜, 多体系相图的自动成图: 相组合的确定及化学反应式的产生, 载: 自然作用热力学和化学动力学, 科学技术文献出版社, 北京, 1994.
- [87] 殷辉安, 韩文喜, 多体系  $p$ - $T$ - $X$  相图的计算机成图, 中国科学 B 辑, 1996, 26(1): 21~29.
- [88] 张秉坚, 侯虞钧, 从统计力学推导流体状态方程( ) 非球形势多方阱势硬粒子微扰理论, 化工学报, 1987, (4): 447~456.
- [89] 张秉坚, 侯虞钧, 从统计力学推导流体状态方程( ) 关于马丁-侯状态方程等的统计力学证明与解释, 化工学报, 1989, (3): 263~269.
- [90] 张秉坚, 侯虞钧, 马丁-侯状态方程的理论式, 中国科学 B 辑, 1999, 29(2): 129~134.
- [91] 张传福, 钟大龙, 优势区相图的计算机软件开发及应用, 中南工业大学学报, 1996, 27(3): 286~289.
- [92] 张锁江, 韩世钧, 电解质活度系数的计算, 化学物理学报, 1994a, 7(1): 80~85.

- [93] 张锁江, 韩世钧, 电解质活度系数与溶剂化数, 化工学报, 1994b, 45 (3): 293 ~ 297.
- [94] 张哲儒, 流体的热力学前沿研究, 地学前沿, 1996, 3(3): 80 ~ 88.
- [95] 张正彬, 刘莲生, 海洋物理化学, 科学出版社, 北京, 1989.
- [96] 庄育智, 张维敬, 相图研究的现状及发展, 科学通报, 1991, No. 9: 641 ~ 645.
- [97] 赵慕愚, 相区接触定律的新公式, 自然杂志, 1980, 3(9): 712 ~ 713.
- [98] 赵慕愚, 相图中紧邻相区及其边界的对应关系( ), 硅酸盐学报, 1981, 9(1): 33.
- [99] 赵慕愚, 相图中紧邻相区及其边界的对应关系( ), 高等学校化学学报, 1981, 2(2): 201 ~ 209.
- [100] 赵慕愚, 相图中的紧邻相区及其边界的对应关系( ), 吉林大学自然科学学报, 1982, (1): 103 ~ 111.
- [101] 赵慕愚, 对应关系定理及其推论在温度、压强、组成均可独立变化的多元相图中的应用, 中国科学, 1982, (6): 540 ~ 547.
- [102] 赵慕愚, 恒压相图中紧邻相区及其边界的关系, 中国科学, 1982, (8): 694 ~ 700.
- [103] 赵慕愚, 肖良质, 相图中紧邻相区及其边界的对应关系( ), 吉林大学自然科学学报, 1983, (1): 119 ~ 120.
- [104] 赵慕愚, 范小宝, 恒压相图中边界维数与相边界维数的关系, 中国科学 B 辑, 1984, (12): 1073 ~ 1078.
- [105] 赵慕愚, 康鸿业, 徐宝琨, 范小宝, 傅则钟, 恒压相图的边界理论及其应用, 化学通报, 1987, (4): 1 ~ 5.
- [106] 赵慕愚, 相律的应用及其进展——相图的边界理论, 吉林科学技术出版社, 1988.
- [107] 赵慕愚, 王子忱, 肖平, 应用相图边界理论勾画多元恒温截面相图, 高等学校化学学报, 1990, 11(6): 622 ~ 627.
- [108] 赵慕愚, 恒压相图的边界理论及其应用, 化学通报, 1992, (4): 26 ~ 31.
- [109] 左有祥, 郭天民, 将 PT 方程应用于高压电解质体系, 化工学报, 1992, 43(1): 15 ~ 21.

- [110] Abart, R., Connolly, J. A. D., & Trommstorff, V., Singular point analysis: Construction of Schreinemakers projections for systems with binary solution, *Am. J. Sci.*, 1992, 292(12): 778 ~ 805.
- [112] Albee, A. L., A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists, *Am. J. Sci.*, 1965, 263(6): 512 ~ 536.
- [113] Bale, C. W., Melancon, J., Pinho A., High temperature gaseous equilibria-computation and graphical representation, *Can. Metall. Quart.*, 1981, 19(4): 363 ~ 371.
- [114] Bale C. W., Pelton, A. D., An efficient procedure for computing isothermal predominance diagrams, *Can. Metall. Quart.*, 1986, 25 (2): 107 ~ 1102.
- [115] Ball, D. G. A., Robin, P.-Y. F., Metamorphic petrology microcomputer programs, *Journal of Metamorphic Geology*, 1990, No. 8: 251 ~ 256.
- [116] Barner, H. E., Alder, S. B., Three-parameter formulation of the Joffle equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1970, 9(4): 521 ~ 530.
- [117] Bathurst, B., Rediscovering Schreinemakers' theorem, *J. Geol. Education*, 1983, V. 31, 211 ~ 218.
- [118] Belonoshko, A., Saxena, S. K., A molecular dynamic study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids, . H<sub>2</sub>O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, V. 55: 381 ~ 388; . CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>, *Ibid*, 1991, V. 55: 3191 ~ 3208.
- [119] Belonoshko, A., Saxena, S. K., A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures V up to very high temperatures and pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, V. 56: 3611 ~ 3626.
- [120] Benedict, M., Webb, G. B., Rubin, L. C., *J. Chem. Phys.*, 1940, V. 8: 334 (转引自: 流体的分子热力学, 胡英, 高等教育出版社, 1982).

- [121] Benedict, M., Webb, G. B., Rubin, L. C., *J. Chem. Phys.*, 1942, V. 10, 747(转引自: 流体的分子热力学, 胡英, 高等教育出版社, 1982).
- [122] Berman, R. G., A thermodynamic model for multicomponent melt, with application to the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, PhD thesis, University of British Columbia, Canada, 1983.
- [123] Berman, R. G., Heat capacity of minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: representation estimation and high temperature extrapolation, *J. Petrology*, 1985, V. 89, 168 ~ 183.
- [124] Berman, R. G., Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *J. Petrology*, 1988, V. 29, Part 2: 445 ~ 522.
- [125] Berman, R. G., Brown T. H. A reversed equation for representation and high temperature extrapolation of heat capacity of minerals, *EOS*, 1983, V. 64: 875.
- [126] Berman, R. G., Brown T. H. Heat capacity of minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1985, V. 89: 168 ~ 183.
- [127] Berman, R. G., Brown T. H., Greenwood, H. J., Internally-consistent thermodynamic data base for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *Atomic Energy Canada Tech. Rpt. 377*, 1985, 62p..
- [128] Berman, R. G., Brown T. H. Development of models for multicomponent melts: analysis of synthetic systems. *Reviews in Mineralogy*, 1987, V. 17, 405 ~ 442.
- [129] Bottinga, Y., Richet, P., High pressure and temperature equation and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide, *Am. J. Sci.*, 1981, 281(4): 615 ~ 660.
- [130] Bowers, T. S., Roger G. Burns, Activity diagrams for clinoptilolite: Susceptibility of this zeolite to further diagenetic reactions, *Am. Miner.*, 1990, 75: 601 ~ 619.

- [131] Bowers, T. S., Helgeson, H. C., Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, V. 47: 1247 ~ 1275.
- [132] Bowers, T. S., Helgeson, H. C., FORTRAN programs for generating fluid inclusion isochores and fugacity coefficients for the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl at high pressures and temperatures, *Computers & Geosciences*, 1985, 11(2): 203 ~ 213.
- [133] Brinkley, S. R., Jr., Calculation of the equilibrium composition of system of many constituents, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15(2): 107 ~ 110.
- [134] Brown, T. H., Introduction to non-ideal and complex solution. In Greenwood, H. J. (ed.), *Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits*, Mineralogy Association of Canada Short Course Handbook, Volume 2, April 1977, 2<sup>nd</sup> printing 1978, Printed by Evergreen Press Limited.
- [135] Brown, T. H., Berman, R. G., Perkins, E. H., Ge0-Calc: Software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams, using a IBM or compatible personal computer, *Computers & Geosciences*, 1988, 14(3): 279 ~ 289.
- [136] Brown, T. H., Berman, R. G., A Ge0-Calc Software package for calculation and display of activity-temperature-pressure phase diagrams, *Am. Miner.*, 1989, Vol. 74, 485 ~ 487.
- [137] Brown, T. H., Skinner, B. J., Theoretic prediction of equilibrium assemblages in multicomponent systems, *Am. J. Sci.*, 1974, 274 (10): 961 ~ 986.
- [138] Burt, D. M., Vector representation of some mineral compositions in the aenigmatite group, with special reference to hogtuvaite, *Can. Miner.*, 1994, V. 32: 449 ~ 457.

- [139] Burt, D. M., Vectors, components, and minerals, *Am. Miner.*, 1991, V. 76: 1033 ~ 1037.
- [140] Byran, W. B., Finger, L. W., and Chayes, F., Estimating propositions in petrographic mixing equations by Least-Squares approximation, *Science*, 1969, 63: 926 ~ 927.
- [141] Carnahan, N. F., Starling, K. E., Equation of state of non-attracting hard sphere, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51: 636 ~ 636.
- [142] Carnahan, N. F., Starling, K. E., Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids, *AIChE. J.*, 1972, 18: 1184 ~ 1189.
- [143] Capitani, C. D., Brown, T. H., The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, V. 51, 2639 ~ 2652.
- [144] Carlson, W. D., Lindsley, D. H., Thermochemistry of pyroxenes on the join  $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ , *Am. Miner.*, 1988, V. 73, 424 ~ 252.
- [145] Chase M. W., et al., JANAF thermodynamical tables, supplement. *J. Phy. Chem. Ref. Data*, 1974, 3: 311 ~ 480.
- [146] Chatterjee, N. D., Calculation of phase diagrams using thermochemical data derived from experimental studies of phase equilibrium, *Fortschr. Miner.*, 1975, V. 52: 47 ~ 60.
- [147] Chatterjee, D. M., Johannes, W., Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M-muscovite, *Contrib. Petrol. Miner.*, 1974, V. 48, 89 ~ 114.
- [148] Cohen, C., Stein, J., Multipurpose Optimization System-user's Guide, Vogelback Computing Center, Northwestern University, Evanston, Illinois. 1974, pp. 107.
- [149] Cohen, L. H. Jr. William Klement, The high-low quartz inversion Determination to 35 kilobars, *J. Geophys. Res.*, 1967, 72(16): 4245 ~ 4251.
- [150] Coe, R. S., Paterson, M. S., The  $\alpha$ -inversion in quartz: A coherent phase transition under nonhydrostatic stress, *Journal of Geophysical Research*, 1969, 74(20): 4921 ~ 4948.

- [151] Cruise, D. R., Notes on the rapid computation of chemical equilibrium, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68(12): 3797 ~ 3802.
- [152] Davison, P. M., Thermodynamic analysis of quadrilateral pyroxenes, Part 1: Derivation of the ternary non-convergent site-disorder model, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1985, 91: 383 ~ 389.
- [153] Day, H. W., Geometrical analysis of phase equilibria in ternary systems of six phases, *Am. J. Sci.*, 1972, 272(10): 711 ~ 734.
- [154] Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., An equation of state for the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system: 1. Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992a, 56: 2605 ~ 2617; 2. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992a, 56: 2619 ~ 2631.
- [155] Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., Molecular dynamics simulations of pVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 2000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992b, 56: 3839 ~ 3845.
- [156] Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., Molecular dynamics equation of state for the nonpolar geochemical fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995a, 59(8): 1533 ~ 1538.
- [157] Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., Equation of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system: Prediction of phase equilibrium and volumetric properties, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995b, 59(14): 2869 ~ 2882.
- [158] Duan, Z., Moller, N., Weare, J. H., A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of PVTX properties, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60(7): 1209 ~ 1216.
- [159] Ehlers, E. G., *The Interpretation of Geological Phase Diagrams*. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1972. 殷辉安译, 地质学相图解释. 地质出版社, 1981.
- [160] Essene, E. J., Geologic thermometry and barometry, In: *Reviews in Mineralogy*, Chapter 5, 1982, V. 10: 155.
- [161] Fei, Y. W., and Saxena, S. K., An equation for the heat capacity of solids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 251 ~ 254.

- [162] Finger, L. W., Burt, D. M., REACTION, A FORTRAN IV program to balance chemical reactions, Carnegie Inst. Wash. Year Book 72, 1972, 616 ~ 620.
- [163] Fisher, G. W., Matrix analysis of metamorphic mineral assemblages and reactions, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1989, 102: 69 ~ 77.
- [164] Flowers, G. C., Correction of Holloway's (1977) adaption of the modified Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in super-critical fluids of geologic interest, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1979, V. 69: 315 ~ 318.
- [165] Fujii, Takashi, The construction of the univariant curves and their metastable extensions around an invariant point on a p-T diagram, *J. Geology*, 1977, V. 85, 571 ~ 589.
- [166] Gasparik, T., Newton, R. C., The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1984, 85: 186 ~ 196.
- [167] Gass, S. I., *Linear Programming* (3<sup>rd</sup> ed.), McGraw-Hill, New York, 1969, 358pp.
- [168] Ghiorso, M. S., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., Sack, R. O., The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1983, V. 84: 107 ~ 145.
- [169] Gordon, T., Determination of initially consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments, *J. of Geology*, 1973, 81: 199 ~ 208.
- [170] Gottschalk, M., Initially consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system, *Eur. J. Miner.*, 1997, 9(1): 175 ~ 223.
- [171] Greenwood, H. J., *Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits*, Mineralogy Association of Canada Short Course Handbook, Volume 2, April 1977, 2<sup>nd</sup> printing 1978, Printed by Evergreen Press Limited.

- [172] Guo, Qiti, Topological relations in multisystems of more than  $n+3$  phases, *J. Metamorphic Geology*, 1984, No. 2: 267 ~ 295.
- [173] Guo Qiti, Cheng, Weji, Petrogenetic grid: 8-point straight-line-net diagram of binary 6-phase multisystem, *Sci. Geol. Bull.*, 1989, 42 (4): 371 ~ 380. Strasbourg.
- [174] Guo, T. M., Kim, H., Lin, H. M., et al., *Fluid Phase Equilibria*, 1985, V. 24: 43(转引自: 王利生、郭天民(1992)).
- [175] Haas, J. L., Fisher, J. R., Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data, *Am. J. Sci.*, 1976, V. 276, 525 ~ 545.
- [176] Halbach, H., Chatterjee, N. D., An empirical Redlich-Kwong-Type equation of state for water to 1000 and 200 kbars, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1982, 79: 337 ~ 345.
- [177] Harbaugh, J. W., Bonham-Carter, G., *Computer Simulation in Geology*, Wiley, New York, 1970, 575pp.
- [178] Hardley, G., *Linear Programming*, Arddison-Wesley, Reading, Mass, 1961, 520pp.
- [179] Harley, S. L., The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Petrology*, 1984, V. 25, Part3, 665 ~ 696.
- [180] Harvie, C. E., M ller, N., Weare, J. H., The prediction of mineral stability in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high ionic strength at 25 , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, V. 44, 981 ~ 997.
- [181] Harvie, C. E., M ller, N., Weare, J. H., The prediction of mineral stability in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25 , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, V. 48, 723 ~ 751.
- [182] Harvie, C. E., Greenberg, J. P., Weare, J. H., A chemical equilibrium algorithm for highly non-ideal multiphase system: Free energy minimization, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, V. 51, 1045 ~ 1057.

- [183] Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., and Bird, D., K., Summary and critique of thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Am. J. Sci.*, 1978, v. 278-A, 1 ~ 298.
- [184] Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C., Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic activity coefficients, and apparent molar and standard and relative partial molar properties to 600 and 5 kbar. *Am. J. Sci.*, 1981, 281: 1249 ~ 1516.
- [185] Hollister, L. S., *Fluid Inclusions: Application to Petrology*, Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 1-ed, MAC., London, 1981, p304.
- [186] Holland, T. J. B., Thermodynamic analysis of simple mineral systems, In: *Thermodynamics of Minerals and Melts* (Newton, R. C., Navrotsky, R., Wood, B. J. ed.), Springer Berlin Heidelberg New York, 1981, 19 ~ 34.
- [187] Holland, T. J. B., & Powell, R., An initially consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results, *Journal of Metamorphic Geology*, 1985, 3: 343 ~ 370.
- [188] Holland, T. J. B., & Powell, R., An enlarged and updated initially consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ , *Journal of Metamorphic Geology*, 1990, 8 (1): 89 ~ 124.
- [189] Holland, T. J. B., & Powell, R., An empirical Redlich-Kwong-type equation of state for water to 1000 and 200 kbar, *Contrib. Miner. Petrol.*, 1991, V. 109: 265 ~ 273.
- [190] Holland, T. J. B., & Powell, R., An initially consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *Journal of Metamorphic Geology*, 1998, 16(3): 309 ~ 344.

- [191] Holloway, J. R., Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids, In: Thermodynamics in Geology (Fraser, D. G., ed), D. Reidel Co., Dordrecht, Holland, 1977, 161 ~ 181.
- [192] Holloway, J. R., Volatile melt interaction, In: Advances in Physical geochemistry, V.1 (R. C. Newton, A. Navrotsky, B. J. Wood, eds), Springer Verlag. 1981, Chapter 13, 266 ~ 286.
- [193] Holloway, J. R., Compositions and volumes of supercritical fluids in the Earth's crust, In: Fluid Inclusions: Applications to Petrology, MAC Short Course Handbook (L. S. Hollister ed), Chapter 2, 1981, 13 ~ 35.
- [194] James, R. S., Internal consistency of experimental results demonstrated by the application of Schreinmakers Rules to iron chlorite data, in Greenwood (ed., 1978), Application of Thermodynamics to Mineralogy and Ore Deposits.
- [195] Jacobs, G. K., Kerrick, D. M., APL and FORTRAN programs for a new equation for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and their mixtures at supercritical conditions, Computers and Geoscience, 1981a, V. 7: 131 ~ 143.
- [196] Jacobs, G. K., Kerrick, D. M., Methane: A equation of state with application to the ternary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, Geochim. Cosmochim. Acta, 1981b, 45: 607 ~ 614.
- [197] Kerrick, D. M., & Jacobs, G. K., A modified Redlich-Kwong equation for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures at elevated pressures & temperatures, Am. J. Sci. 1981, 281(6): 735 ~ 767.
- [198] Kim, C. H., Vimalchand P., Donohue, M. D., et al., AIChE J., 1986, V. 32: 1726(转引自: 王利生、郭天民(1992)).
- [199] Kirham, D. H., Walter, J., Delany, J., Folwers, G., SUPCRT: Computer program library, Prediction Central: Dept Geology and Geophysics, Univ. California, Berkeley, 1978, p. 20.
- [200] Korzhinskii D. S., Physicochemical Basis of Analysis of the Paragenesis of Minerals, New York, Consultants Bureau Inc. 1959, p. 142.

- [201] Kujava, F. B., Dunning C. A., Eugster H. P., The derivation of unary phase diagrams through the use of dual nets, *Amer. J. Sci.*, 1965, V.263: 429 ~ 444.
- [202] Kujava, F. B., Eugster H. P., Stability sequences and stability levels in unary systems, *Am. J. Sci.*, 1966, V. 264: 620 ~ 642.
- [203] Labotka, T. C., Chemical and physical properties of fluids, *Reviews in Mineralogy*, 1991, V.26, Chapter3, 43 ~ 104.
- [204] Larrieu, T. L., Ayers, J. C., Measurements of the pressure-volume-temperature properties of fluids to 20 kbar and 1000 °C: A new approach demonstrated on H<sub>2</sub>O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, V.61: 3121 ~ 3134.
- [205] Lee, B. I., Edmester, W. C., New three-parameter equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1971, 10(1): 32 ~ 35.
- [206] Lee, B. I., Kesler, M. G., A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states, *AIChE. J.*, 1975, 21(3): 510 ~ 527.
- [207] Leet, W. A., Lin, H. M., Chao, K. C., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1986, V. 25: 695(转引自: 陈群来、汪文川(1991)).
- [208] Li, P., Zheng, X. Y., Lin, J. F., *Fluid Phase Equilibria*, 1991, V.67: 173(转引自: 李平、许志宏(1993)).
- [209] Linde, J., Andrew, A. S., Subroutine BUNDLS: A FORTRAN IV program to determine Schreinemakers bundles, *Computers & Geosciences*, 1982, 8(1): 21 ~ 35.
- [210] Lindsley, D. H., Speidel, D. H., and Nefziger, R. H., p-T-f (O<sub>2</sub>) relation for the system Fe-O-SiO<sub>2</sub>, *Am. J. Sci.*, 1968, 226: 242 ~ 360.
- [211] Lindsley, D. H., Davidson, P. M., Discussion of "Thermodynamic parameters of CaMg-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models" by Holland, Navrotsky, and Newton, *Contrib. Miner. P etrol.*, 1980, 75: 301 ~ 304.

- [212] Liu, G. H., Lim, C. J., Lielmelzs, J. *Chem. Thermodyn.*, 1992, 208: 305(转引自: 刘光恒、屈庆(1998)).
- [213] Liu, G. H., Lim, C. J., Lielmelzs, J. *Chem. Thermodyn.*, 1993, 217: 285(转引自: 刘光恒、屈庆(1998)).
- [214] Martin, J. J., Hou, Y. C., Development of an equation of state for gases, *AIChE. J.*, 1955, V.1: 142 ~ 151.
- [215] Martin, J. J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1979, 18(2): 81 ~ 97.
- [216] Mohr, R. E., Stout, J. H., Multisystem nets for systems of  $n+3$  phases, *Am. J. Sci.*, 1980, 280(2): 143 ~ 172.
- [217] Morey, G. W., The system water-nepheline-albite: A theoretical discussion, *Am. J. Sci.*, Summer, 1957, V.255: 461 ~ 480.
- [218] Morey, G. W., Williamson, E. D., Pressure temperature curves in univariant systems, *American Chemical Sociation Journal*, 1918, V.40: 59 ~ 84.
- [219] Morse, S. A., *Basalts and Phase Diagrams*. Springer-Verlag, New York, 1980,
- [220] Navrotsky, A., Thermodynamic properties of minerals, In: *Mineral Physics and Crystal-lography, A handbook of Physical Constants* (ed. Ahrens, T. J.), AGU Ref. Shelf 2, 18 ~ 28, Amer. Geophy. Union, 1995.
- [221] Nicholls, J., Grawford, M. L., FORTRAN programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions, *Computers & Geosciences*, 1985, 11(5): 619 ~ 645.
- [222] Palatnik, L. S., Landau, A. L., *Phase Equilibria in Multicomponent Systems* (translated by Scripta Technica, Inc.), Rinehart and Winston, New York, Holt, 1964.
- [223] Patel, N. C., Teja, A. S., A new equation of state for fluids and fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, V.37: 463 ~ 473.
- [224] Peng, D. Y., Robinson, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, 15: 59 ~ 64.
- [225] Perkins, E. H., Brown, T. H., Berman, R. G., PT-SYSTEM, PX-SYSTEM, TX-SYSTEM: Three programs which calculate pressure-temperature-composition phase diagrams, *Com-puters & Geosciences*, 1986, 12(6): 749 ~ 755.

- [226] Perkins , D. , & Newton, R. C. , The compositions of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 900 ~ 100 and high pressures, *Contrib. Miner. Petrol.* , 1980, 75: 291 ~ 300.
- [227] Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes, . Theoretical basis and general equation, *Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(2): 268 ~ 277.
- [228] Powell, R. , Holland, T. J. B., An internally consistent thermodynamic data with uncertainties and correlations: 1. Methods and a worked example, *J. Metamorphic Geology*, 1985, 3: 327 ~ 342.
- [229] Powell, R. , Holland, T. J. B. , and Worley, B. , Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *J. Metamorphic Geology*, 16 (4): 577 ~ 588.
- [230] Powell, N. H., Sarnar, S. F., The use of element potential in analysis of chemical equilibrium, General Electric Co., Report R59/FPD, 1959, V. 1
- [231] Redlich, O. , Kwong, J. N. S. , On the thermodynamics of solutions, . An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, *Chemical Reviews*, V.44, 233 ~ 244.
- [232] Renolds, W. C. , The element potential method for chemical equilibrium analysis, Stanford University, 1986.
- [233] Richet P., Fiquet, G.. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 56: 445 ~ 456.
- [234] Richet P., Ingrin, J., Mysen, B. O., Courtial, Gillet P. , Premelting of minerals: an experimental study, *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 121, 589 ~ 600
- [235] Richet, P., Courtial, Ph. , and Neuville, D. , Thermodynamic Properties of Silicate Melts. In: Program and Abstracts, THERMODYNAMIC DATA SYSTEMATICS, Uppsala University Symposium, June 10 ~ 14, 1990, Sweden.

- [236] Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) and higher temperatures, United States Geological Survey Bulletin, 1978, No. 1452.
- [237] Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) and higher temperatures, United States Geological Survey Bulletin, 1995, No. 2131.
- [238] Rock, N. M. S., Progress in 1988—1990 with applications in the “hard rock” arena: Geochemistry, Mineralogy, Petrology, and Volcanology, Computers & Geosciences, 1991, 17(8): 1067 ~ 1090.
- [239] Rumble, D., Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ , Carnegie Inst. Wash. Year book, 1971, 69: 198 ~ 207.
- [240] Sack, R. O., Ghiorso, M. S., Importance of consideration of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ , Contrib. Mineral. Petrol., 1989, V. 102: 41 ~ 68.
- [241] Saxena, S. K., Dubrovinsky, L. S., Tutti, F., and Bihan, T. L., Equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  with the perovskite structure based on experimental measurement, Am. Miner., 1999, V. 84, 226 ~ 232.
- [242] Saxena, S. K., Fei, Y., Fluids at crustal pressures and temperatures, . Pure species, Contrib. Mineral. Petrol., 1987, V. 95: 370 ~ 375.
- [243] Saxena, S. K., Fei, Y., Fluid mixtures in the C-H-O system at high pressure and temperature, Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, 52: 505 ~ 512.
- [244] Seitz, J. C., Blencoe, J. G., Joyce D. B., & Bodnar, R. J., Volumetric properties of  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$  fluids at 200 and 1000 bars: A comparison of equation of state and experimental data, Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58(3): 1065 ~ 1071.

- [245] Shreinemakers, F. A. H., In-, Mono-, and divariant equilibria, Proceedings of Voninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (English ed.), 1915 ~ 1925, V. 18 ~ 28 (29 separate articles in series).
- [246] Skippen, G., An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble, *Am. J. Sci.*, 1974, 274 (5): 487 ~ 509.
- [247] Skippen G. B., & Carmichael, D. M., Mixed-volatile equilibria, in Greenwood (ed. 1977), *Application of thermodynamics to petrology and ore deposits*, 2<sup>nd</sup> printing 1978, Printed by Evergreen Press Limited, Chapter 8.
- [248] Shi, P., Saxena, S. K., Sundman, Bo, Sublattice solid solution model and its application to orthopyroxene (Mg, Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1992, V. 18: 393 ~ 505.
- [249] Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27(6): 1197.
- [250] Spear, F. S., Ferry, J. M., and Rumble, D., Analytical formulation of phase equilibria: The Gibbs' Method, *Reviews in Mineralogy*, 1982, 10: 105 ~ 152.
- [251] Spear, F. S., The quantitative P-T paths from zoned minerals: Theory and tectonic applications, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1983, 83: 348 ~ 357.
- [252] Spear, F. S., The Gibbs method and Duhem's theorem: the quantitative relationships among P, T, chemical potential, phase composition and reaction progress in igneous and metamorphic systems, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1988, 99: 249 ~ 256.
- [253] Spear, F. S., Thermodynamic projection and extrapolation of high-variance mineral assemblage, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1988, 98: 346 ~ 351.
- [254] Spear, F. S., Cheney, Jhon T., A petrogenetic grid for pelitic schists in the system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-MgO-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1989, 101: 149 ~ 164.

- [255] Spear, F. S., Menard, T., Program Gibbs: A generalized Gibbs algorithm, *Am. Miner.* 1989, 74: 942 ~ 943.
- [256] Starling, K. E., Fluid Thermodynamic properties for Light Petroleum Systems, 1973.
- [257] Sterner, S. M., Bodnar, R. J., Synthetic Fluid Inclusions X: Experimental determination of p-V-T-X properties in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 6 kb and 700 °C, *Am. J. Sci.* 1991, v. 291, 1 ~ 54.
- [258] Stout, James H., Guo, Qiti, Phase diagram topology and the intrinsic stability rule, *Am. J. Sci.*, 1994, 294(3): 337 ~ 360.
- [259] Stryjek, R., Vera, J. H., PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for compounds and mixtures, *Canadian J. Chem. Eng.*, 1986a, 64(2): 323 ~ 333.
- [260] Stryjek, R., Vera, J. H., PRSV— An improved Peng-robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures, *Can. J. Chem. Eng.*, 1986b, 64(2): 334 ~ 340.
- [261] Stryjek, R., Vera, J. H., A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibrium calculations, *Can. J. Chem. Eng.*, 1986c, 64(5): 820-826.
- [262] Sundman, B., Jansson, B., and Andersson, J.-O., The Thermo-calc databank system, *Calphad*, 1985, 9(2): 153 ~ 190.
- [263] Teeple, J. E., The industrial development of Searles Lake brines, The Chemical Catalog Company, New York, 1929.
- [264] Thiery, R., Vidal, J., Dubessy, J., Phase equilibrium modeling applied to fluid inclusions: Liquid-vapour equilibrium and calculation of the molar volume in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(3): 1073 ~ 1082.
- [265] Thompson, A. B., Analcime: free energy from hydrothermal data, Implication for phase equilibria & thermodynamic quantities in phase in NaAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Am. Miner.*, 1973, V58: 277 ~ 286.
- [266] Usdansky, Steven I., BALSEQ: a BASIC program to balance and sequence univariant curves about invariant points, *Computers & Geosciences*, 1983, 9(3): 329 ~ 343.

- [267] Van Groos, A. F. K., Heege, J. P. Ter, The high-low quartz transition up to 10 kilobars pressure, *Journal of Geology*, 1973, 81: 717 ~ 724.
- [268] Vielzeuf, D., Boivin, P., An algorithm for the construction of petrogenetic grids: application to some equilibria in granulitic paragneisses, *Am. J. Sci.*, 1984, 284(6): 760 ~ 791.
- [269] Villars, D. S., A method of successive approximation for computing combustion equilibrium on a high speed digital computer, *J. Phys. Chem.*, 1959, V. 63: 521 ~ 525.
- [270] Wang, J.-T., Carlsson J. O., A thermodynamical model for diamond growth from the vapor phase, *Surface and Coating Technology*, 1990, 43/44: 1 ~ 9.
- [271] Wang, J.-T., Huang, Z.-Q., Wan, Y.-Z., et al., *Progress in Natural Science (English edn.)*, 1997, 7: 265 ~ 271(转引自: 王季陶、万永中、刘志杰、张卫(1997)).
- [272] Wang, J.-T., Huang, Z.-Q., Wan, Y.-Z., et al., *J. Materials Res.* 1997, 12: 1530 ~ 1535(转引自: 王季陶、万永中、刘志杰、张卫(1997)).
- [273] Wang, W, Liu, K., *Proceedings of Intern. Symp. on Thermodynamics in Chem. Eng. & Ind. (Beijing, China)*, 1988, V. 1, 253.
- [274] Wang, W., Zhong, C., et al., Simplified hole theory equation of state for liquid polymers and solvents and their solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, V. 36: 2390 ~ 2398.
- [275] White W. B., Johnson, S. M. Dantzig, G. B., *Chemical Equilibrium in Complex mixtures. J. Chem. Phys.*, 1958, V28. 751 ~ 755.
- [276] Yin, H.-A., Lu, C., Wang, Y., Han W., INS: a new method for derivation of the standard enthalpies of formation of minerals from reversed experimental data, *CODATA Bulletin*, 1992, 24(2): 95 ~ 96.

- [277] Yin, H. -A. , Extraction of the standard enthalpy of formation of minerals from reversed experimental data with INS. 矿物岩石 (Mineralogy and Petrology), 1992, 12(4): 1 ~ 5.
- [278] Yin H. -A. , A FORTRAN-77 program for derivation of the standard enthalpy change of a mineral reaction from reversed experimental data with INS. 13<sup>th</sup> International CODATA Conference, Oral Report, Beijing, 1992. CODATA Bull. 1992, 24 (2): 85.
- [279] Yin, H. -A. , Calculation and auto-plotting of the stable equilibrium p-T phase diagram of an n-component system composed of n+ 2 phases, Science in China (Series B), 1992, 35(10): 1173 ~ 1180.
- [280] Yin, H. -A. , Han, W. -X. , van Groos, A. F. , Computer-plotting of multisystem p-T, T-X, p-X phase diagrams, Science in China (Series B), 1996, 39(3): 235 ~ 244.
- [281] Zen, E-an, Some topological relationships in multisystems of n+ 3 phases, . General theory; Unary and binary systems, Am. J. Sci., 1966a, V. 264: 401 ~ 427.
- [282] Zen, E-an, Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemarkers- A geometric approach, United States Geological Survey Bulletin 1225, 1966b , 1 ~ 56.
- [283] Zen, E-an, Some topological relationships in multisystems of n+ 3 phases, . Unary and binary metastable sequences, Am. J. Sci. , 1967, 265(12): 871 ~ 897.
- [284] Zen, E-an, and Roseboom, E. H. Jr. , Some topological relationships in multisystems of n+ 3 phases, . Ternary systems, Am. J. Sci. , 1972a, V. 272: 677 ~ 734.
- [285] Zen, E-an, Gibbs free energy, enthalpy, & entropy of ten rockforming minerals: calculations, discrepancies, implications, Am. Miner. , 1972b, V. 57: 524 ~ 553.
- [286] , . . , -  
1, , , 1961, . 56 ~ 77, .

# 附 录 一

本书所涉及的矿物名称(中、英文)、符号缩写及化学式

英文名称	缩写	化学式	中文名称
Andalusite	And	$Al_2SiO_5$	红柱石
Anthophyllite	Ant	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	镁直闪石
Brucite	Br	$Mg(OH)_2$	水镁石
Corundum	Co	$-Al_2O_3$	刚玉
Enstatite(cilno)	cEn	$MgSiO_3$	斜顽火辉石
Enstatite(ortho)	En	$MgSiO_3$	正顽火辉石
Enstatite(proto)	pEn	$MgSiO_3$	原顽火辉石
Forsterite	Fo	$Mg_2SiO_4$	镁橄榄石
Kyanite	K; Ky	$Al_2SiO_5$	蓝晶石
Magnesite	Mst	$MgCO_3$	菱镁矿
Periclase	Pe	$MgO$	方镁石
Quartz(alpha)	aQz; Qz; Q	$SiO_2$	-石英
Quartz(beta)	bQz	$SiO_2$	-石英
Sillimanite	Sill	$Al_2SiO_5$	夕线石
Talc	Ta (or Tc)	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	滑石
Carbon dioxide (gas)	CO <sub>2</sub>	$CO_2$	二氧化碳
Water (liquid)	W	$H_2O$	液态水
Water (gas)	W	$H_2O$	气态水
Staurolite	St	$Fe_2Al_9Si_4O_{22}(OH)_2$	十字石
Chloritoid	Ct	$Fe_2Al_4Si_2O_{10}(OH)_4$	硬绿泥石
Garnet	G	族名	石榴子石
Chlorite	Ch	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	绿泥石
Muscovite	Mu	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	白云母
Biotite	B	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$	黑云母

(续表)

英文名称	缩写	化学式	中文名称
Cordierite	Cd	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	堇青石
Hematite	H	$-Fe_2O_3$	赤铁矿
Magnetite	M	$Fe_3O_4$	磁铁矿
Wüstite	W	$FeO$	方铁矿
Laihunite	L	$Fe^{2+} Fe_2^{3+} (SiO_4)_2$	莱河矿
Fayalite	Fa	$Fe_2SiO_4$	铁橄榄石
Pyroxene (族名)	Fx	$MgSiO_3$	辉石
Ferrosilite	fs	$Fe_2Si_2O_6$	铁辉石

## 附 录 二

2 元 7 相多体系的 12 点正规封闭网的一个全网系(共 105 张网)

网的标记	12 点封闭网上的无变度点
{1/2, 3/4, 5/6/7}	(1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7)
{1/3, 2/4, 5/6/7}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (3, 4, 7)
{1/4, 2/3, 5/6/7}	(1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 3, 7) (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 4, 7), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (3, 4, 7)
{1/2, 3/5, 4/6/7}	(1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7)
{1, 3, 2/5, 4, 6, 7}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7)
{1/5, 2/3, 4/6/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 3, 7) (2, 4, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7)
{1/2, 4/5, 3/6/7}	(1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 6), (2, 4, 7), (2, 3, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7)
{1/4, 2/5, 3/6/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 6), (2, 4, 7), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)
{1/5, 2/4, 3/6/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)
{1/3, 4/5, 2/6/7}	(1, 2, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7), (1, 2, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 6), (3, 4, 7), (2, 3, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7)
{1/4, 3/5, 2/6/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 2, 5), (1, 5, 6), (1, 5, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 6), (3, 4, 7), (2, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)
{1/5, 3/4, 2/6/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 6), (1, 3, 7), (1, 2, 4), (1, 4, 6), (1, 4, 7) (2, 3, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7), (2, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)
{2/3, 4/5, 1/6/7}	(1, 2, 4), (2, 4, 6), (2, 4, 7), (1, 2, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 6), (3, 4, 7), (1, 3, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7)
{2/4, 3/5, 1/6/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (1, 2, 5), (2, 5, 6), (2, 5, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 6), (3, 4, 7), (1, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{2/5, 3/4, 1/6/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 6), (2, 3, 7), (1, 2, 4), (2, 4, 6), (2, 4, 7) (1, 3, 5), (3, 5, 6), (3, 5, 7), (1, 4, 5), (4, 5, 6), (4, 5, 7)
{1/2, 3/6, 4/5/7}	(1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 7), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 5), (2, 3, 7), (2, 4, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7)
{1/3, 2/6, 4/5/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 5), (2, 3, 7), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7)
{1/6, 2/3, 4/5/7}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 7) (2, 4, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7)
{1/2, 4/6, 3/5/7}	(1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7), (1, 3, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 7), (2, 3, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7)
{1/4, 2/6, 3/5/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 7), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{1/6, 2/4, 3/5/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7) (2, 3, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{1/3, 4/6, 2/5/7}	(1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7), (1, 2, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 7), (2, 3, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7)
{1/4, 3/6, 2/5/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 7), (1, 2, 6), (1, 5, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 7), (2, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{1/6, 3/4, 2/5/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 7), (1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 7) (2, 3, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7), (2, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{2/3, 4/6, 1/5/7}	(1, 2, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 7), (1, 2, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 7), (1, 3, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7)
{2/4, 3/6, 1/5/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 5), (2, 3, 7), (1, 2, 6), (2, 5, 6), (2, 6, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 7), (1, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{2/6, 3/4, 1/5/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 5), (2, 3, 7), (1, 2, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 7) (1, 3, 6), (3, 5, 6), (3, 6, 7), (1, 4, 6), (4, 5, 6), (4, 6, 7)
{1/2, 5/6, 3/4/7}	(1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 7), (2, 3, 6), (2, 4, 6), (2, 6, 7)
{2/5, 1/6, 3/4/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 7), (2, 3, 6), (2, 4, 6), (2, 6, 7) (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{2/6, 1/5, 3/4/7}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 7), (2, 3, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 7) (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{1/3, 5/6, 2/4/7}	(1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (1, 2, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 7), (2, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 6, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{3/5, 1/6, 2/4/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 7), (2, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 6, 7) (1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 7), (2, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{3/6, 1/5, 2/4/7}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 7), (2, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 7) (1, 2, 6), (1, 4, 6), (1, 6, 7), (2, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{2/3, 5/6, 1/4/7}	(1, 2, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 7), (1, 2, 6), (2, 4, 6), (2, 6, 7) (1, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 7), (1, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 6, 7)
{2/5, 3/6, 1/4/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 7), (1, 2, 6), (2, 4, 6), (2, 6, 7) (1, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 7), (1, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{2/6, 3/5, 1/4/7}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 7), (1, 2, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 7) (1, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 6, 7), (1, 5, 6), (4, 5, 6), (5, 6, 7)
{1/4, 5/6, 2/3/7}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 5, 7), (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 6, 7) (2, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 7), (2, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 6, 7)
{4/5, 1/6, 2/3/7}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 7), (2, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 6, 7) (1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 5, 7), (2, 5, 6), (3, 5, 6), (5, 6, 7)
{4/6, 1/5, 2/3/7}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 7), (2, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 7) (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 6, 7), (2, 5, 6), (3, 5, 6), (5, 6, 7)
{2/4, 5/6, 1/3/7}	(1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 5, 7), (1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 6, 7) (1, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 7), (1, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 6, 7)
{4/5, 2/6, 1/3/7}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 7), (1, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 6, 7) (1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 5, 7), (1, 5, 6), (3, 5, 6), (5, 6, 7)
{4/6, 2/5, 1/3/7}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 7), (1, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 7) (1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 6, 7), (1, 5, 6), (3, 5, 6), (5, 6, 7)
{3/4, 5/6, 1/2/7}	(1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 5, 7), (1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 6, 7) (1, 4, 5), (2, 4, 5), (4, 5, 7), (1, 4, 6), (2, 4, 6), (4, 6, 7)
{4/5, 3/6, 1/2/7}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 7), (1, 4, 6), (2, 4, 6), (4, 6, 7) (1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 5, 7), (1, 5, 6), (2, 5, 6), (5, 6, 7)
{4/6, 3/5, 1/2/7}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 7), (1, 4, 5), (2, 4, 5), (4, 5, 7) (1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 6, 7), (1, 5, 6), (2, 5, 6), (5, 6, 7)
{1/2, 3/7, 4/5/6}	(1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (2, 4, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7)
{1/3, 2/7, 4/5/6}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 4, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (3, 4, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7)
{1/7, 2/3, 4/5/6}	(1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 3, 6) (2, 4, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7), (3, 4, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{1/2, 4/7, 3/5/6}	(1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 3, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (2, 3, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7)
{1/4, 2/7, 3/5/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (3, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{1/7, 2/4, 3/5/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6) (2, 3, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7), (3, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{1/3/, 4/7, 2/5/6}	(1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6), (1, 2, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (2, 3, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7)
{1/4, 3/7, 2/5/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 2, 7), (1, 5, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (2, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{1/7, 3/4, 2/5/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 5), (1, 3, 6), (1, 2, 4), (1, 4, 5), (1, 4, 6) (2, 3, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7), (2, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{2/3, 4/7, 1/5/6}	(1, 2, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6), (1, 2, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (1, 3, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7)
{2/4, 3/7, 1/5/6}	(1, 2, 3), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (1, 2, 7), (2, 5, 7), (2, 6, 7) (1, 3, 4), (3, 4, 5), (3, 4, 6), (1, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{2/7, 3/4, 1/5/6}	(1, 2, 3), (2, 3, 5), (2, 3, 6), (1, 2, 4), (2, 4, 5), (2, 4, 6) (1, 3, 7), (3, 5, 7), (3, 6, 7), (1, 4, 7), (4, 5, 7), (4, 6, 7)
{1/2, 5/7, 3/4/6}	(1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 7), (2, 6, 7)
{1/5, 2/7, 3/4/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 6), (3, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 2/5, 3/4/6}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 6), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6) (2, 3, 7), (2, 4, 7), (2, 6, 7), (3, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/3, 5/7, 2/4/6}	(1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (2, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 6, 7)
{1/5, 3/7, 2/4/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 7), (1, 6, 7) (2, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (2, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 3/5, 2/4/6}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 6), (1, 2, 5), (1, 4, 5), (1, 5, 6) (2, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 6, 7), (2, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)
{2/3, 5/7, 1/4/6}	(1, 2, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 6), (1, 2, 7), (2, 4, 7), (2, 6, 7) (1, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (1, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 6, 7)
{2/5, 3/7, 1/4/6}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 6), (1, 2, 7), (2, 4, 7), (2, 6, 7) (1, 3, 5), (3, 4, 5), (3, 5, 6), (1, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{2/7, 3/5, 1/4/6}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 6), (1, 2, 5), (2, 4, 5), (2, 5, 6) (1, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 6, 7), (1, 5, 7), (4, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/4, 5/7, 2/3/6}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 6, 7) (2, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (2, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 6, 7)
{1/5, 4/7, 2/3/6}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 6, 7) (2, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (2, 5, 7), (3, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 4/5, 2/3/6}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 6), (1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 5, 6) (2, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 6, 7), (2, 5, 7), (3, 5, 7), (5, 6, 7)
{2/4, 5/7, 1/3/6}	(1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 5, 6), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 6, 7) (1, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (1, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 6, 7)
{2/5, 4/7, 1/3/6}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 6), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 6, 7) (1, 4, 5), (3, 4, 5), (4, 5, 6), (1, 5, 7), (3, 5, 7), (5, 6, 7)
{2/7, 4/5, 1/3/6}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 6), (1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 5, 6) (1, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 6, 7), (1, 5, 7), (3, 5, 7), (5, 6, 7)
{3/4, 5/7, 1/2/6}	(1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 5, 6), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 6, 7) (1, 4, 5), (2, 4, 5), (4, 5, 6), (1, 4, 7), (2, 4, 7), (4, 6, 7)
{3/5, 4/7, 1/2/6}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 6), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 6, 7) (1, 4, 5), (2, 4, 5), (4, 5, 6), (1, 5, 7), (2, 5, 7), (5, 6, 7)
{3/7, 4/5, 1/2/6}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 6), (1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 5, 6) (1, 4, 7), (2, 4, 7), (4, 6, 7), (1, 5, 7), (2, 5, 7), (5, 6, 7)
{1/2, 6/7, 3/4/5}	(1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7) (2, 3, 6), (2, 4, 6), (2, 5, 6), (2, 3, 7), (2, 4, 7), (2, 5, 7)
{1/6, 2/7, 3/4/5}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7) (2, 3, 6), (2, 4, 6), (2, 5, 6), (3, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 2/6, 3/4/5}	(1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 2, 5), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6) (2, 3, 7), (2, 4, 7), (2, 5, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/3, 6/7, 2/4/5}	(1, 2, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7) (2, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (2, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 5, 7)
{1/6, 3/7, 2/4/5}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 2, 7), (1, 4, 7), (1, 5, 7) (2, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (2, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 3/6, 2/4/5}	(1, 2, 3), (1, 3, 4), (1, 3, 5), (1, 2, 6), (1, 4, 6), (1, 5, 6) (2, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 5, 7), (2, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{2/3, 6/7, 1/4/5}	(1, 2, 6), (2, 4, 6), (2, 5, 6), (1, 2, 7), (2, 4, 7), (2, 5, 7) (1, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (1, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 5, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{2/6, 3/7, 1/4/5}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 5), (1, 2, 7), (2, 4, 7), (2, 5, 7) (1, 3, 6), (3, 4, 6), (3, 5, 6), (1, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{2/7, 3/6, 1/4/5}	(1, 2, 3), (2, 3, 4), (2, 3, 5), (1, 2, 6), (2, 4, 6), (2, 5, 6) (1, 3, 7), (3, 4, 7), (3, 5, 7), (1, 6, 7), (4, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/4, 6/7, 2/3/5}	(1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 5, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 5, 7) (2, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (2, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 5, 7)
{1/6, 4/7, 2/3/5}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 5, 7) (2, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (2, 6, 7), (3, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/7, 4/6, 2/3/5}	(1, 2, 4), (1, 3, 4), (1, 4, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 5, 6) (2, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 5, 7), (2, 6, 7), (3, 6, 7), (5, 6, 7)
{2/4, 6/7, 1/3/5}	(1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 5, 6), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 5, 7) (1, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (1, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 5, 7)
{2/6, 4/7, 1/3/5}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 5), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 5, 7) (1, 4, 6), (3, 4, 6), (4, 5, 6), (1, 6, 7), (3, 6, 7), (5, 6, 7)
{2/7, 4/6, 1/3/5}	(1, 2, 4), (2, 3, 4), (2, 4, 5), (1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 5, 6) (1, 4, 7), (3, 4, 7), (4, 5, 7), (1, 6, 7), (3, 6, 7), (5, 6, 7)
{3/4, 6/7, 1/2/5}	(1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 5, 6), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 5, 7) (1, 4, 6), (2, 4, 6), (4, 5, 6), (1, 4, 7), (2, 4, 7), (4, 5, 7)
{3/6, 4/7, 1/2/5}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 5), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 5, 7) (1, 4, 6), (2, 4, 6), (4, 5, 6), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (5, 6, 7)
{3/7, 4/6, 1/2/5}	(1, 3, 4), (2, 3, 4), (3, 4, 5), (1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 5, 6) (1, 4, 7), (2, 4, 7), (4, 5, 7), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (5, 6, 7)
{1/5, 6/7, 2/3/4}	(1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 4, 6), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7) (2, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (2, 5, 7), (3, 5, 7), (4, 5, 7)
{1/6, 5/7, 2/3/4}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 2, 7), (1, 3, 7), (1, 4, 7) (2, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (2, 6, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7)
{1/7, 5/6, 2/3/4}	(1, 2, 5), (1, 3, 5), (1, 4, 5), (1, 2, 6), (1, 3, 6), (1, 4, 6) (2, 5, 7), (3, 5, 7), (4, 5, 7), (2, 6, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7)
{2/5, 6/7, 1/3/4}	(1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 4, 6), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 4, 7) (1, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (1, 5, 7), (3, 5, 7), (4, 5, 7)
{2/6, 5/7, 1/3/4}	(1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 4, 5), (1, 2, 7), (2, 3, 7), (2, 4, 7) (1, 5, 6), (3, 5, 6), (4, 5, 6), (1, 6, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7)
{2/7, 5/6, 1/3/4}	(1, 2, 5), (2, 3, 5), (2, 4, 5), (1, 2, 6), (2, 3, 6), (2, 4, 6) (1, 5, 7), (3, 5, 7), (4, 5, 7), (1, 6, 7), (3, 6, 7), (4, 6, 7)

(续表)

网的标记	12点封闭网上的无变度点
{3/5, 6/7, 1/2/4}	(1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 4, 6), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 4, 7) (1, 5, 6), (2, 5, 6), (4, 5, 6), (1, 5, 7), (2, 5, 7), (4, 5, 7)
{3/6, 5/7, 1/2/4}	(1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 4, 5), (1, 3, 7), (2, 3, 7), (3, 4, 7) (1, 5, 6), (2, 5, 6), (4, 5, 6), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (4, 6, 7)
{3/7, 5/6, 1/2/4}	(1, 3, 5), (2, 3, 5), (3, 4, 5), (1, 3, 6), (2, 3, 6), (3, 4, 6) (1, 5, 7), (2, 5, 7), (4, 5, 7), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (4, 6, 7)
{4/5, 6/7, 1/2/3}	(1, 4, 6), (2, 4, 6), (3, 4, 6), (1, 4, 7), (2, 4, 7), (3, 4, 7) (1, 5, 6), (2, 5, 6), (3, 5, 6), (1, 5, 7), (2, 5, 7), (3, 5, 7)
{4/6, 5/7, 1/2/3}	(1, 4, 5), (2, 4, 5), (3, 4, 5), (1, 4, 7), (2, 4, 7), (3, 4, 7) (1, 5, 6), (2, 5, 6), (3, 5, 6), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (3, 6, 7)
{4/7, 5/6, 1/2/3}	(1, 4, 5), (2, 4, 5), (3, 4, 5), (1, 4, 6), (2, 4, 6), (3, 4, 6) (1, 5, 7), (2, 5, 7), (3, 5, 7), (1, 6, 7), (2, 6, 7), (3, 6, 7)