

УДК 550.42:553.491:541.18

## ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ, ФИЗИЧЕСКИХ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2003 г. Академик А. А. Маракушев, Н. М. Гаврилов, С. А. Маракушев

Поступило 15.05.2003 г.

В работе [1] рассмотрены теплоемкость и энтропия простых веществ, составляющие термодинамическую основу геохимической систематики соответствующих им элементов. По распространенности они разделены на четные и нечетные согласно правилу Оддо–Гаркинса. Для обоснования этого деления в [1] использован средний состав углистых хондритов (С), которые сами по себе составляют всего 2–5% от общего числа падающих хондритов [2]. Преобладающими хондритами являются обыкновенные, разделяемые примерно поровну на бедные (L) и богатые железом (H), что отражает бимодальность этой доминирующей группы метеоритов [3]. На рис. 1 представлена диаграмма распространенности в них химических элементов на примере среднего состава обыкновенных H-хондритов (использованы данные [4]). В экстремумах разных порядков четные элементы на диаграмме занимают максимальные позиции, а нечетные – минимальные, что отмечено тонкими пунктирными линиями. Это деление соответствует правилу Оддо–Гаркинса, которое, однако, нарушается в области элементов с низкими порядковыми номерами: четный элемент бериллий характеризуется более низкой распространенностью, чем нечетные элементы – литий и бор. Аналогично в космосе нечетный элемент – водород несравнимо более распространен, чем четный элемент – гелий. Эта специфика легких элементов (H, He, Li, Be, B) обусловлена их особым происхождением, что будет рассмотрено в дальнейшем.

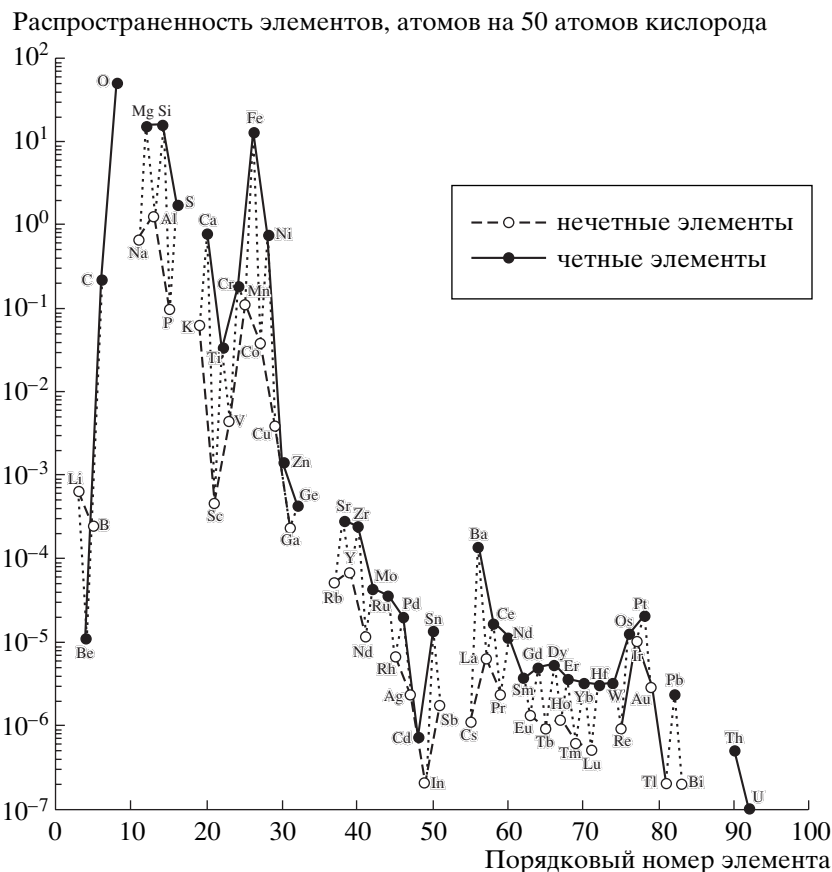
Аномальность крайне легких элементов прослеживается также по термодинамическим и физическим свойствам соответствующих им простых веществ, которые в общей системе элементов приведены в табл. 1, где представлены стандартные величины теплоемкости и энтропии,

рассчитанные на 1 г вещества, с использованием их грамм-атомных (молекулярных) величин [5]. Из физических характеристик простых веществ в этой таблице указаны температура плавления, а для углерода, фосфора и мышьяка – температура сублимации, наиболее четко коррелирующие с термодинамическими свойствами элементов и отражающие стабильность их кристаллического состояния.

В работе использованы стандартные величины теплоемкости и энтропии ( $C_{p298}^{\circ}$ ,  $S_{298}^{\circ}$ ) веществ, которые при соответствующих условиях ( $P = 1$  бар,  $T = 298$  К) находятся в газообразном или конденсированном состояниях. К газообразным относятся легкие галогены (хлор, фтор), водород, благородные газы, азот и кислород. Они отличаются от твердых веществ высокими значениями энтропии. Как и в работе [1], нечетные и четные элементы рассмотрены отдельно в соответствии с их принципиальным различием по распространенности. Анализ особенностей элементов проведен относительно теплоемкости и энтропии соответствующих им простых веществ с указанием также температуры их плавления (рис. 2, 3). По существу, ими определяются периодические энтропийные системы нечетных (рис. 2) и четных (рис. 3) химических элементов, в которых чередование минимумов и максимумов энтропии отчетливо коррелируется с периодичностью изменения физических свойств вещества: в минимумах энтропии находятся самые тугоплавкие вещества, а в максимумах – самые легкоплавкие. Имеются только незначительные отклонения от этой общей закономерности. Например, уран имеет более низкую температуру плавления (1403 К), чем торий (2028 К), хотя энтропия его ниже энтропии тория; аналогично температура сублимации фосфора (702 К) ниже температуры плавления алюминия (993 К) при более низкой его энтропии. Аномальные соотношения энтропии и температуры плавления свойственны также молибдену (2893 К) и рутению (2523 К). Эти отклонения, возможно, связаны с эффектом полиморфных превращений веществ, существенно изменяющих их энтропию,

*Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.*

*Институт проблем химической физики  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.*



**Рис. 1.** Диаграмма распространенности химических элементов, построенная по среднему составу обыкновенных Н-хондритов, данные [4].

как показано на рис. 3 на примере алмаза и графита.

Рассмотренные диаграммы составляют термодинамическую основу Периодической системы химических элементов, варианты которой представлены в табл. 2 раздельно для нечетных (диаграмма рис. 2) и четных элементов (диаграмма рис. 3). Нулевые группы элементов с максимальной энтропией представлены галогенами и благородными газами. Они завершаются водородом и гелием – элементами, обладающими самой высокой энтропией и теплоемкостью (табл. 1). С них начинаются периоды легких элементов H–Li–B–N и He–Be–C–O. В отличие от всех других периодов, характеризующихся монотонным понижением энтропии с увеличением порядковых номеров элементов, периоды легких элементов являются аномальными с минимумами энтропии (и максимумами температуры плавления) у бора и углерода. Аномальность легких элементов проявляется также в их несоответствии групповым энтропийным трендам (I–IV), из которых они выпадают в область более низкой энтропии, что на диаграммах рис. 2 и 3 отмечено штриховыми линиями со стрелками Al → B, Mg → Be и Si → C. Они отражают ано-

мальное углубление энтропийных минимумов, приходящихся на легкие элементы водородного и гелиевого периодов.

Аномальность термодинамических свойств химических элементов, относящихся к водородному и гелиевому периодам, отражает специфику их происхождения, образование совместно с водородом и гелием в дозвездный период возникновения вещественной Вселенной (в результате Большого Взрыва), тогда как образование более тяжелых элементов связывается с эволюцией звезд. В общепринятых моделях к таким дозвездным элементам явно относится и углерод, аномальный минимум энтропии которого увеличивается при фазовом переходе от графита к алмазу. Уплотнение минерала и упорядочение его структуры коррелируется со значительным уменьшением его энтропии, уводящим алмаз в крайне низкий энтропийный минимум, несопоставимый с энтропийным минимумом графита, который также является аномальным, но в меньшей степени. В периодической системе элементов углерод входит в одну группу с германием и кремнием, так что по энтропийной позиции угле-

**Таблица 1.** Удельные теплоемкость, энтропия ( $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и температуры плавления простых веществ (К)

Элементы		$C_{p298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$T$	Элементы		$C_{p298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$T$	Элементы		$C_{p298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$T$
1	H	14.3	64.7	14	35	Br	0.474	0.952	266	69	Tm	0.160	0.423	1818
2	He	5.20	31.5	1.75	36	Kr	0.248	1.957	116	70	Yb	0.145	0.363	1097
3	Li	3.57	4.20	454	37	Rb	0.360	0.886	313	71	Lu	0.154	0.282	1936
4	Be	1.82	1.06	1560	38	Sr	0.310	0.606	1041	72	Hf	0.144	0.244	2500
5	B	1.03	0.542	2300	39	Y	0.282	0.517	1799	73	Ta	0.140	0.229	3287
6	C	0.710	0.478	3773	40	Zr	0.278	0.428	2125	74	W	0.132	0.178	3680
7	N	1.03	6.81	63	41	Nb	0.265	0.394	2740	75	Re	0.135	0.196	3453
8	O	0.918	6.41	54	42	Mo	0.249	0.299	2890	76	Os	0.123	0.171	3300
9	F	0.824	5.33	54	43	Tc	0.246	0.339	2473	77	Ir	0.131	0.185	2716
10	Ne	1.030	7.25	25	44	Ru	0.238	0.282	2523	78	Pt	0.133	0.213	2042
11	Na	1.225	2.24	371	45	Rh	0.243	0.306	2233	79	Au	0.129	0.241	1336
12	Mg	0.983	1.35	922	46	Pd	0.243	0.354	1825	80	Hg	0.139	0.378	234
13	Al	0.903	1.05	933	47	Ag	0.235	0.394	1234	81	Tl	0.129	0.314	577
14	Si	0.713	0.670	1685	48	Cd	0.231	0.461	594	82	Pb	0.128	0.313	601
15	P	0.769	1.33	702	49	In	0.233	0.504	430	83	Bi	0.124	0.272	545
16	S	0.708	0.995	388	50	Sn	0.219	0.434	505	84	Po	0.126	0.300	527
17	Cl	0.493	3.14	172	51	Sb	0.208	0.374	904	85	At	0.129	0.289	500
18	Ar	0.520	3.87	84	52	Te	0.202	0.388	723	86	Rn	0.0936	0.755	202
19	K	0.837	1.83	337	53	I	0.214	0.458	387	87	Fr	0.146	0.447	289
20	Ca	0.656	1.04	1112	54	Xe	0.158	1.29	161	88	Ra	0.130	0.299	1233
21	Sc	0.568	0.766	1812	55	Cs	0.241	0.635	302	89	Ac	0.121	0.276	1323
22	Ti	0.524	0.639	1943	56	Ba	0.209	0.488	1002	90	Th	0.118	0.230	2023
23	V	0.489	0.567	2175	57	La	0.199	0.413	1193	91	Pa	0.120	0.225	1703
24	Cr	0.448	0.454	2130	58	Ce	0.192	0.457	1071	92	U	0.116	0.211	1405
25	Mn	0.479	0.582	1517	59	Pr	0.202	0.522	1204	93	Np	0.124	0.213	913
26	Fe	0.452	0.488	1809	60	Nd	0.190	0.492	1289	94	Pu	0.131	0.211	913
27	Co	0.421	0.510	1768	61	Pm	0.190	0.502	1573	95	Am	0.106	0.225	1268
28	Ni	0.445	0.509	1726	62	Sm	0.181	0.453	1345	96	Cm	0.112	0.291	1613
29	Cu	0.384	0.522	1356	63	Eu	0.176	0.468	1090	97	Bk	0.115	0.308	1259
30	Zn	0.389	0.637	693	64	Gd	0.166	0.434	1585	98	Cf	0.117	0.308	1173
31	Ga	0.374	0.590	303	65	Tb	0.182	0.461	1630	99	Es	0.115	0.305	–
32	Ge	0.322	0.428	1210	66	Dy	0.172	0.461	1682	100	Fm	0.114	0.301	–
33	As	0.330	0.489	888	67	Ho	0.164	0.454	1743	101	Md	0.110	0.292	–
34	Se	0.322	0.533	494	68	Er	0.168	0.438	1795	102	No	0.108	0.263	–

род должен находиться на продолжении в область высокой теплоемкости линии, соединяющей эти элементы ( $C_{p298}^{\circ} = 0.814$ ,  $S_{298}^{\circ} = 0.723 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).  
 Переход от него к графиту ( $C_{p298}^{\circ} = 0.509$ ,  $S_{298}^{\circ} = 0.478 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и затем к алмазу ( $C_{p298}^{\circ} = 0.509$ ,  $S_{298}^{\circ} = 0.197 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) сопровождался сильными эффектами понижения энтропии с соответствующей стабилизацией их кристаллического состояния, определившей очень высокую темпе-

ратуру сублимации графита и алмаза (3773 К) и аномально низкоэнтропийное положение их на диаграмме рис. 3. На переходе от графита к алмазу наглядно проявляется индикаторная роль энтропии, понижение которой при образовании плотных модификаций простых веществ отражает их стабилизацию и расширяет возможности метастабильного образования. Соответственно минимумы энтропии коррелируют с максимумами распространенности элементов. Так, например, глубокий энтропийный минимум, приходящийся на лантан (рис. 2),

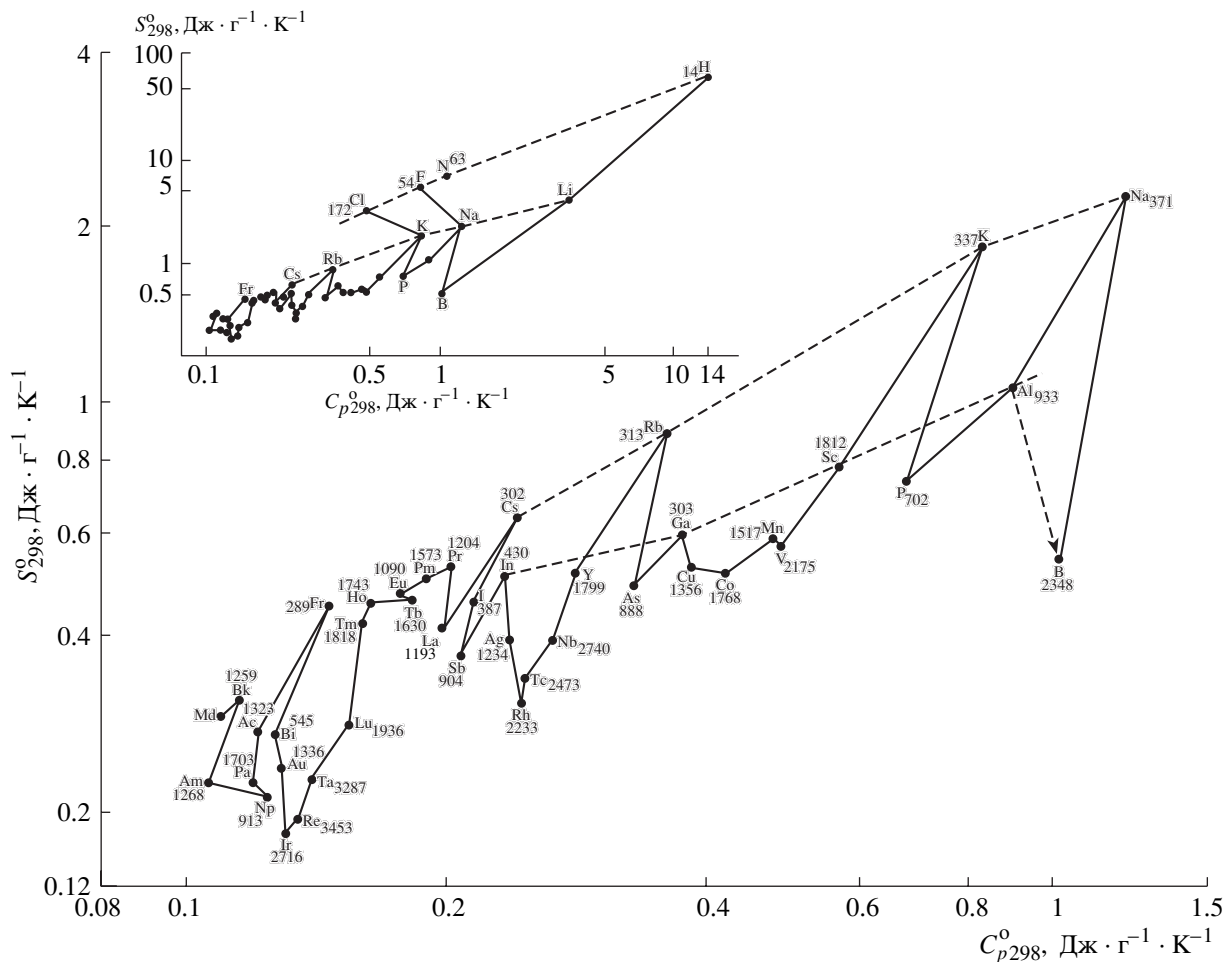


Рис. 2. Система периодичности изменения энтропии и теплоемкости простых веществ, соответствующих нечетным химическим элементам, с указанием их температуры плавления. Здесь и на рис. 3 штриховыми стрелками указаны химические элементы, обладающие anomalously низкими значениями энтропии.

отвечает максимуму его распространенности в ряду нечетных химических элементов (рис. 1). На диаграммах (рис. 2 и 3) наглядно выражено закономерное вхождение лантанидов и актиноидов и соответствующих им четных химических элементов в рассматриваемую энтропийную систему, что нашло отражение и в ее табличной форме (табл. 2). Обычно их принято рассматривать изолированно в виде одноклеточных групп.

В группе нечетных элементов широкими вариациями энтропии характеризуются различающиеся по цвету полиморфные модификации фосфора, из которых на диаграмме рис. 2 приведены данные по красному фосфору, наиболее соответствующие его групповому положению в ряду элементов висмут–сурьма–мышьяк–фосфор. В основном же в рассматриваемых энтропийных системах химические элементы однозначно соответствуют группам Периодической системы, из которых на рис. 2 и 3 показаны только крайние экстремальные их позиции. Глубокие минимумы энтропии

объединяют самые тугоплавкие вещества. Рекордная тугоплавкость среди них после графита и алмаза приходится на вольфрам (3693 К) и рений (3453 К). Низкая (близкая к минимальной) удельная энтропия этих элементов сочетается с низкой удельной теплоемкостью. Повышение этих параметров в общем коррелирует со снижением температуры плавления веществ.

В противоположность минимальным по энтропии позициям элементов максимальные их позиции, приходящиеся на щелочные и щелочно-земельные металлы, отражают легкоплавкие свойства соответствующих им простых веществ. К главному ряду максимумов энтропии примыкают ряды максимумов, приходящиеся на цинк, кадмий, ртуть, а также на индий, галлий, таллий, температуры плавления которых являются еще более низкими по сравнению с щелочными и щелочно-земельными металлами.

Корреляции термодинамических и физических свойств простых веществ, отвечающих химическим

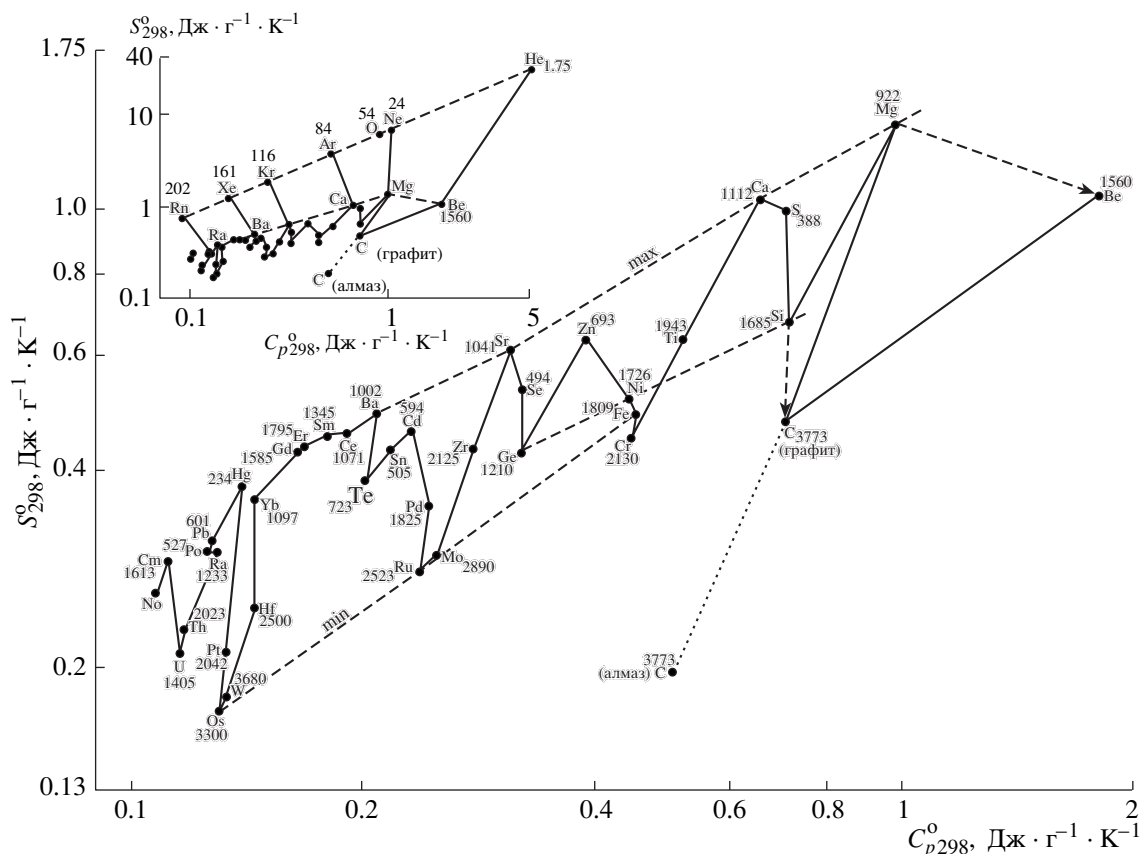


Рис. 3. Система периодичности изменения энтропии простых веществ, соответствующих четным химическим элементам, с указанием их температуры плавления.

элементам, отражают фундаментальность зависимостей, рис. 2 и 3, представляющих основу геохимической систематики элементов. Частично она рассмотрена в [1], и здесь мы остановимся только на биогеохимическом ее аспекте.

К наиболее важным для жизни относятся элементы С, Н, N, O, S, P и Cl, необходимы для жизни также ионы металлов – Na, K, Ca, Mg и переходные металлы – легкие (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и тяжелые (W, Mo) [6]. Переходные металлы принимают активное участие в ферментативных реакциях клеточного метаболизма. В рассмотренные выше энтропийные системы, рис. 2 и 3, переходные металлы входят закономерно и коррелируют по энтропийной позиции с главными биофильными элементами – углеродом, фосфором и серой, так что намечаются их закономерные ряды, обозначенные римскими цифрами на рис. 4. В последовательности этих цифр энтропийный уровень металлов повышается, так что они сближаются с биофильными элементами (Cl, O, N), находящимися в стандартных условиях в газообразном состоянии.

Энтропийные характеристики элементов во многом отражают их роль в биологических систе-

мах. Вольфрам – самый низкоэнтропийный элемент в ряду переходных “биометаллов” – находится в основе ферментативного металлокатализа [7]. Вовлекаемый в ферментативные реакции микроорганизмов вольфрам (дегидрогеназы и оксигеназы) совместно с серусодержащими железо-белками в экстремально-термофильных и термофильных микроорганизмах, вероятно, функционировал в активном центре первых металлоферментов в зарождающихся гидротермальных биосистемах. В настоящее время все известные вольфрамовые ферменты катализируют редокс-реакции с крайне низким потенциалом. С вольфрамом связана примитивная гидрогеназа – формирование трансмембранного электрохимического потенциала.

Другим тяжелым переходным металлом, участвующим в каталитически активных центрах ферментов, является молибден, катализирующий большинство реакций, связанных с метаболизмом азота. Биохимическое сходство четных элементов – вольфрама, молибдена и железа отчетливо координируется их низкоэнтропийным уровнем (рис. 3, 4).

Легкие переходные металлы определяют главные энергетические функции микроорганизмов, такие, как дыхание (Fe, Cu), фиксация молекулярного

**Таблица 2.** Периодическая система элементов на термодинамической основе

Нечетные химические элементы

			<sup>85</sup> At						<sup>53</sup> I		<sup>35</sup> Br		<sup>17</sup> Cl	<sup>9</sup> F	<sup>1</sup> H	0	Г р у п п ы
$S_{298}^{\circ}$	<sup>101</sup> Md	<sup>95</sup> Am	<sup>91</sup> Pa	<sup>87</sup> Fr	<sup>79</sup> Au	<sup>69</sup> Tm	<sup>63</sup> Eu	<sup>59</sup> Pr	<sup>55</sup> Cs	<sup>47</sup> Ag	<sup>37</sup> Rb	<sup>29</sup> Cu	<sup>19</sup> K	<sup>11</sup> Na	<sup>3</sup> Li	I	
	<sup>103</sup> Lr	<sup>97</sup> Bk	<sup>93</sup> Np	<sup>89</sup> Ac	<sup>81</sup> Te	<sup>71</sup> Lu	<sup>65</sup> Tb	<sup>61</sup> Pm	<sup>57</sup> La	<sup>49</sup> In	<sup>39</sup> Y	<sup>31</sup> Ga	<sup>21</sup> Sc	<sup>13</sup> Al	<sup>5</sup> B	III	
	<sup>105</sup> Db	<sup>99</sup> Es		<sup>83</sup> Bi	<sup>73</sup> Ta	<sup>67</sup> Ho			<sup>51</sup> Sb	<sup>41</sup> Nb	<sup>33</sup> As	<sup>23</sup> V	<sup>15</sup> P	<sup>7</sup> N	V		
	<sup>107</sup> Bh				<sup>75</sup> Re					<sup>43</sup> Tc		<sup>25</sup> Mn			VII		
	<sup>109</sup> Mt				<sup>77</sup> Ir					<sup>45</sup> Ph		<sup>27</sup> Co					

→  $C_{p, 298}^{\circ}$

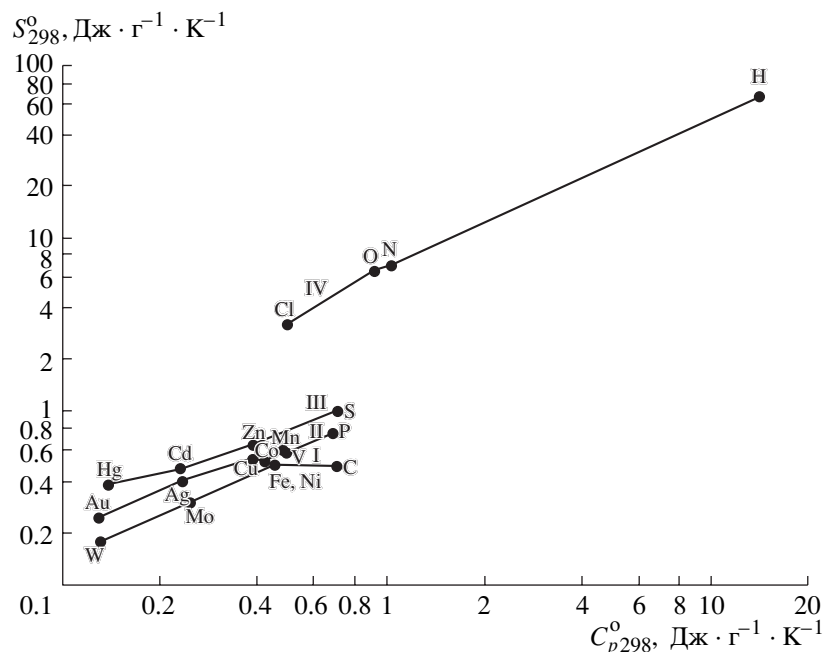
Четные химические элементы

			<sup>86</sup> Rn						<sup>54</sup> Xe		<sup>36</sup> Kr		<sup>18</sup> Ar	<sup>10</sup> Ne	<sup>2</sup> He	0	Г р у п п ы
$S_{298}^{\circ}$	<sup>102</sup> No	<sup>96</sup> Cm	<sup>92</sup> U	<sup>88</sup> Ra	<sup>80</sup> Hg	<sup>70</sup> Yb	<sup>64</sup> Gd	<sup>60</sup> Nd	<sup>56</sup> Ba	<sup>48</sup> Cd	<sup>38</sup> Sr	<sup>30</sup> Zn	<sup>20</sup> Ca	<sup>12</sup> Mg	<sup>4</sup> Be	II	
	<sup>104</sup> Rf	<sup>98</sup> Cf	<sup>94</sup> Pu	<sup>90</sup> Th	<sup>82</sup> Pb	<sup>72</sup> Hf	<sup>66</sup> Dy	<sup>62</sup> Sm	<sup>58</sup> Ce	<sup>50</sup> Sn	<sup>40</sup> Zr	<sup>32</sup> Ge	<sup>22</sup> Ti	<sup>14</sup> Si	<sup>6</sup> C	IV	
	<sup>106</sup> Sg	<sup>100</sup> Fm		<sup>84</sup> Po	<sup>74</sup> W	<sup>68</sup> Er				<sup>52</sup> Te	<sup>42</sup> Mo	<sup>34</sup> Se	<sup>24</sup> Cr	<sup>16</sup> S	<sup>8</sup> O	VI	
	<sup>108</sup> Hs				<sup>76</sup> Os						<sup>44</sup> Ru		<sup>26</sup> Fe			VIII	
	110				<sup>78</sup> Pt						<sup>46</sup> Pd		<sup>28</sup> Ni				

→  $C_{p, 298}^{\circ}$

азота (Fe, V, Mo), фотоокисление воды (Fe, Mn). При этом важнейшую роль играют переносчики электронов – цитохромы (Fe, Cu, Co, Ni), а также ферменты редокс-преобразователи активных форм кислорода – каталазы, пероксидазы и супероксид-дисмутазы (Fe, Cu, V, Mn). Важным является некото-

рое противопоставление порфириновых и корриновых металлокомплексов, являющихся важнейшими кофакторами во многих ферментативных реакциях. Никель-тетрапиррольные коэнзимы (Ni) – кофакторы метил-кобальтовой редуктазы, являются гибридами между коррином (Co) и порфири-



**Рис. 4.** Биогеохимические элементы, разделенные на ряды, обозначенные римскими цифрами (I–IV) в последовательности возрастания их энтропийного уровня.

ном (Fe) и выявляют эволюционную связь между кобальтсодержащей корриновой и железосодержащей порфириновой системами [9, 10], что отражено на термодинамической диаграмме рис. 4.

Переходные металлы входят в состав ферментов, витаминов и гормонов, а в биосфере осуществляется минерализация при использовании их в качестве конечных акцепторов электронов [11]. Ферментативное диссимиляторное восстановление и минерализация ряда этих элементов (Fe(III), Mn(IV), Co(III), Cr(IV), Pd(II), Au(III)) приводят к формированию их рудных месторождений.

Роль в биосистемах тяжелых элементов, входящих в группы цинка (Cd, Hg) и меди (Ag, Au), остается во многом невыясненной. В их ряду для золота выявлена [12, 13] микробиологическая трансформация с участием мембранных редокс-переносчиков и оксидоредуктаз.

Химические элементы, приведенные на диаграмме рис. 4, относятся к числу необходимых для жизнедеятельности клетки. Они органически вписываются в жизненный процесс, являются “биометаллами”, нередко вовлекаемыми в процессы бактериального рудообразования. Однако в этом отношении неохваченными остались и многие другие металлы [14], “биологически индуцируемые” и концентрирующиеся как вторичные продукты взаимодействия микроорганизмов с окружающей средой, в том числе вовлекаемые бактериями в процессе осадочного рудообразования.

Работа выполнена при поддержке Программы “Научные школы” (грант 1301).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маракушев А.А., Гаврилов Н.М., Маракушев С.А.* // ДАН. 2002. Т. 387. № 6. С. 811–816.
2. *King T.V., Score R., Gabel E.M., Mason B.* // *Smitsonian Contribs Earth Sci.* 1980. № 23. P. 12–44.
3. *Маракушев А.А., Чаплыгин О.В.* // *Петрология.* 2002. Т. 10. № 4. С. 364–388.
4. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Эволюция метеоритного вещества, планет и магматических серий. М.: Наука, 1983. 185 с.
5. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic Properties Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and Higher Temperatures. US Geological Survey Bulletin, 2131. Wash., 1995. 465 p.
6. *Toeniskoetter S., Dommer J., Dodge T.* The Biochemical Periodic Table. Minnesota: Univ. Minnesota, 2002. 2 p.
7. *Adams W.W.* // *Ann. Rev. Microbiol.* 1993. V. 47. P. 627–658.
8. *Adams W.W., Kletzin A.* // *FEMS Microbiol. Rew.* 1996. V. 18. P. 6–63.
9. *Kobayashi M., Shimizu S.* // *Eur. J. Biochem.* 1999. V. 261. P. 1–9.
10. *Mandrand-Berthelot M.-A.* // *Arch. Microbiol.* 2000. V. 173. P. 1–9.
11. *Lovley D.R.* // *Ann. Rev. Microbiol.* 1993. V. 47. P. 263–290.
12. *Мoiseenko В.Г., Маракушев С.А.* // ДАН. 2000. Т. 370. № 2. С. 269–272.
13. *Kashefi K., Tor J.M., Nevin K.P., Lovley D.R.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2001. V. 67. № 7. P. 3275–3279.
14. *Ehrlich H.L.* // *Chem. Geol.* 1996. V. 132. P. 5–9.