

УДК 541.2

О ПРИМЕНЕНИИ ПОНЯТИЯ “ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ” К ИЗУЧЕНИЮ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Е.В. Рахов

Институт геологии и геохимии УрО РАН

Появившись в научной литературе в начале XX века, термин “энергия кристаллической решетки” в течение длительного времени применялся в целях объяснения различных физических свойств химических соединений, таких как твердость, механическая прочность, термическая устойчивость, растворимость, электрические и оптические свойства. С выходом в свет известных работ В.С. Урусова [6], положивших основу появлению нового научного направления – энергетической кристаллохимии - этот термин трансформировался в “энергию атомизации” и стал одним из ключевых понятий, используемых при изучении конституции кристаллических веществ.

Одним из итогов дальнейшего развития научных представлений об энергетическом состоянии минералов стало появление понятия “удельная энергия атомизации” или “энергоплотность”, принадлежащего перу В.В. Зуева [4]. Переосмысление термина “энергия кристаллической решетки”, проведенное этим исследователем, позволило применить его к расшифровке некоторых процессов природного минералообразования. Так, например, удалось дать энергетическое обоснование специфической организации профилей кор выветривания и согласовать их строение с основным энергетическим законом развития минеральных систем в зоне гипергенеза [8], по-новому оценить некоторые аспекты внутреннего строения литосферы [4] и т.п.

С другой стороны, такая важная область процессов природного минералообразования, как метаморфизм, в отношении энергии атомизации минералов до сих пор остается незатронутой. В настоящей работе рассматриваются некоторые проблемы в связи с возможным применением понятия энергии атомизации при анализе метаморфических преобразований минеральных систем.

Прежде всего, обратим внимание на следующий факт. Практически все авторы, тем или иным образом применяющие обсуждаемый энергетический параметр минералов к научной интерпретации природных явлений, оперируют энергией атомизации минералов, находящихся в стандартном состоянии, т.е. при $T = 298,15 \text{ } \text{K}$ и $P = 1 \text{ бар}$. Тем временем, нет сомнений в том, что при изменении внешних P-T-условий энергетическое состояние любого кристаллического вещества, согласно закону сохранения энергии, претерпевает

соответствующие отклонения от “стандартных” показателей. Подобно тому, как при росте температуры увеличиваются значения термодинамических характеристик минералов, например, энтальпии (ΔH) и потенциала Гиббса (ΔZ), определенные приращения испытывают и значения энергий связей в кристаллических решетках.

Для того чтобы выявить характер поведения удельной энергии атомизации минералов при смене минеральных парагенезисов (т.е. проследить изменения средней энергоплотности сменяющих друг друга минеральных ассоциаций), необходимы вычисления приращения энтальпий твердых фаз, соответствующие изменениям РТ-условий, которые требуются, в свою очередь, для определения искомой энергетической характеристики. Как известно, вычисление температурных приращений энтальпии любых веществ производится по формуле [1]

$$\Delta H_{\epsilon T} = \Delta H_{\epsilon 298} + aA_H + bB_H - cC_H,$$

где a, b, c – коэффициенты уравнения теплоемкости, A, B, C – “табличные” множители.

Вычисление приращения энтальпии с изменением давления на твердую фазу представляет собой намного более сложную задачу. С этим, на наш взгляд, связана основная трудность на пути применения понятия энергии атомизации при анализе минералообразующих процессов. Необходимость же подобных вычислений при энергетическом анализе очевидна. Поскольку для определения равновесных температур и давлений требуются вычисления соответствующих этим параметрам значений термодинамических характеристик, в первую очередь ΔZ , оценку величин энергий атомизации минералов и их ассоциаций также следует производить для условий, отвечающих положениям точек равновесия. Попытаемся разрешить проблему расчета приращений энтальпии с увеличением давления на твердую фазу.

Существует дифференциальное термодинамическое уравнение [5] для вычисления приращений рассматриваемой величины с ростом давления при постоянной температуре:

$$\Delta H_{(P_2-P_1),T} = \int_{P_1}^{P_2} V dP - T \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

В практике применения термодинамических расчетов к минералогическим исследованиям изменение мольных объемов твердых фаз, ввиду незначительности, во внимание не принимаются [2]. Правый интеграл при таком допущении теряет смысл, и окончательная формула для приближенного расчета принимает вид

$$\Delta H_P = \Delta P V_0,$$

где V_0 – мольный объем минерала.

Удостовериться в корректности применения данного выражения для упомянутых целей можно, обратившись к зависимости, вытекающей из первого и второго законов термодинамики:

$$Z = U + PV - TS$$

Как известно, приращение потенциала Гиббса “по температуре” связано с увеличением его “температурной” составляющей TS , в то время как приращение этой функции “по давлению” определяется ростом “барической” составляющей PV [2]. Высказанные выше соображения указывают на то, что вычисления приращений ΔZ и ΔH при росте давления на твердую фазу должны производиться посредством одного и того же выражения PV . В том, что это действительно так, можно убедиться с помощью схематического изображения соотношений термодинамических потенциалов (рис. 1).

Рассмотрим пример расчета изменения удельной энергии атомизации (энергоплотности) минералов и их ассоциаций в точке равновесия при давлении 5000 бар для реакции



альбит нефелин жадеит

Термодинамические константы минералов заимствованы из работы [3] и справочника [7].

1. Вычисление потенциала Гиббса реакции при заданном давлении [2]:

$$\Delta Z_{T,P} = \Delta Z_T + \Delta V_0(P-1),$$

где ΔV_0 – объемный эффект реакции.

Таблица 1

Результаты расчета $\Delta Z_{T,P}$ реакции (1) при $P=5000$ бар

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	500
$\Delta Z_{T,P}, \text{ ккал/моль}$	-6.5	-4.62	-0.25	+5.68	+12.92	+21.24

Температура равновесия по результатам этого расчета равна 205°C. Именно для этого значения при указанном давлении будет произведен расчет энергоплотности веществ.

2. Вычисление энергии атомизации минералов, в данном случае, жадеита.

2.1. Расчет при стандартных условиях [6]:

$$E_{am} = \Delta H + \sum \Delta H(M) - \sum \Delta H(X),$$

где ΔH – стандартная энтальпия минерала, $\Delta H(M)$ и $\Delta H(X)$ – стандартные энтальпии входящих в минерал металлов и неметаллов соответственно. E_{am} по результатам расчета равно 1403,50 ккал/моль.

2.2. Расчет изменения энергии атомизации с учетом давления и температуры в точке равновесия, при этом рассчитываются все три члена правой части уравнения посредством рассмотренных выше зависимостей. Результат - $E_{am(T,P)} = 1453,93$ ккал/моль. Подобным образом определяются приращения энергий атомизации альбита (1927,79 ккал/моль) и нефелина (984,12 ккал/моль).

3. Определение удельной энергии атомизации [4] минералов E_m и минеральных ассоциаций E_a , участвующих в реакции.

3.1. Минералы:

$$E_m = E_{am}/M,$$

где M – молекулярный вес минерала.

3.2. Ассоциации:

$$E_a = (\sum E_m)/n,$$

где n – количество минералов.

Таблица 2

Результаты расчета удельной энергии атомизации реагентов и продуктов реакции (1) для T=205°C, P=5000 бар

Минерал или ассоциация	Альбит	Нефелин	Жадеит	Альбит + нефелин
$E_m, E_a, \text{ ккал/г}$	7.35	6.93	7.19	7.14

Снижение температуры при заданном (постоянном) давлении способствует смещению рассматриваемого равновесия вправо, т.е. данная реакция эндотермична и протекает с поглощением тепла. С удельной энергией атомизации происходит следующее. Среднее ее значение для ассоциации исходных реагентов равно 7,14 ккал/г, но в ходе реакции происходит его увеличение и для продуктов оно равно уже 7,19 ккал/г. Рост энергоплотности закрытой минеральной системы вследствие регрессивного твердофазного преобразования вполне закономерен. В соответствии с законом сохранения энергии тело, испытывающее понижение собственной температуры, должно аккумулировать энергию, отдавая во внешнюю среду лишь незначительную ее часть в

виде тепла. Рост энергоплотности минерального вещества в рассмотренной реакции и есть олицетворение данного принципа.

В заключение остановимся на некоторых вопросах применимости приведенных расчетов к изучению природных процессов. Во-первых, они могут быть полезными для

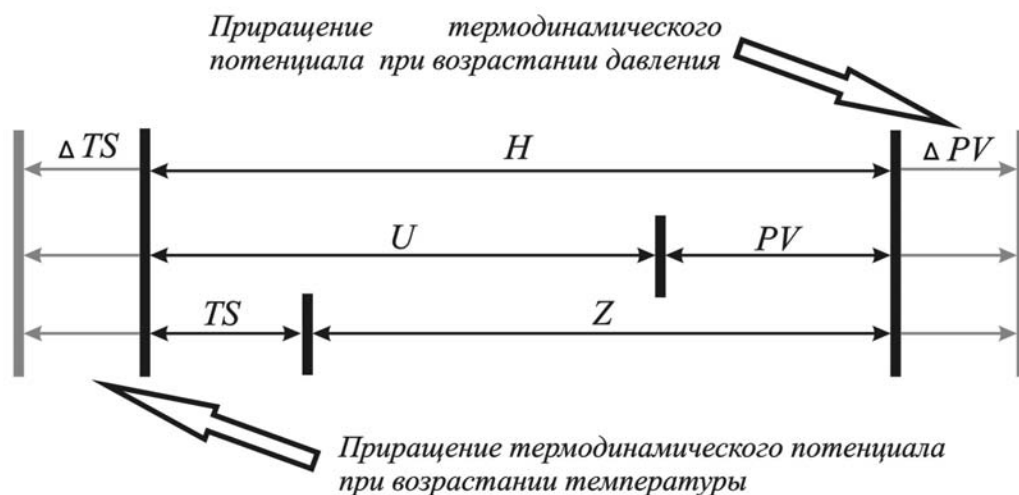


Рис. 1. Термодинамические потенциалы и их “термические” и “барические” составляющие.

дополнительной проверки вероятности взаимодействий во флюидно-минеральных системах. Дело в том, что обычный термодинамический расчет может привести к выводу бесконечного множества гипотетически возможных твердофазных и гетерогенных реакций, нереальных для природных условий и неосуществимых в лаборатории. В литературе, действительно, встречаются реакции, термодинамическая оценка которых указывает на их достоверность, тогда как анализ изменения энергоплотности свидетельствует об обратном.

Во-вторых, исследователи явлений метаморфизма постоянно сталкиваются с проблемой разграничения первичных и наложенных минеральных парагенезисов. Логика смены одних ассоциаций минералов другими, на наш взгляд, в ряде случаев может быть восстановлена с помощью энергетического анализа.

В-третьих, возможно решение обратной задачи: при имеющихся достоверных сведениях о последовательности смены парагенезисов, вполне вероятным представляется выявление режима термодинамических параметров с использованием понятия энергоплотности, что может уточнить и конкретизировать результаты классического парагенетического анализа.

Литература

1. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. Л.: Недра, 1968. 176 с.
2. Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 183 с.
3. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
4. Зуев В.В. Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли. СПб: Наука, 1995. 128 с.
5. Калашиников Я.А. Физическая химия веществ при высоких давлениях. М.: Высшая школа, 1987. 241 с.
6. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: АН СССР, 1962. 216 с.
8. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.