

МОДЕЛИРОВАНИЕ Р-Т ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

В.К. Каржавин, З.М. Волошина

Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты.

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm6

Термодинамическим исследованиям отводится важная роль при анализе процессов, сопровождаемых химическими и фазовыми превращениями в широком интервале температур и давлений. Для равновесных или локально равновесных процессов расчёт параметров состояния позволяет с относительно высокой точностью моделировать реальные условия и представлять информацию, которую обычно трудно получить экспериментальным путём. Принято считать, что состав и термодинамические свойства равновесных продуктов однозначно зависят от элементарного состава, температуры и давления [1]. Оценка данных параметров также является главным при решении обратной задачи химического равновесия. Это позволяет широко использовать термодинамические методы исследования для решения некоторых геологических задач.

Оценка температуры и давления среды (термобарометрический расчёт), при которых происходило образование минералов, является важной задачей для прогнозирования протекающих в природных условиях постмагматических (метаморфических) процессов. Для данной цели исследуется химический состав совместно присутствующих в природном образце минералов, и осуществляют расчёт на основании констант равновесия химических реакций. Для определения зависимости константы равновесия от температуры при постоянном давлении используется следующее уравнение: $d \ln K / dT = \Delta H / RT^2$. Для изотермических условий зависимость константы равновесия от давления выглядит следующим образом: $d \ln K / dP = \Delta V / RT$.

Использование недостаточно полной информации при определении термодинамических условий образования природной системы может повлиять на достоверность результатов исследования. Так, при традиционном подходе в расчётах обычно учитывается только часть химических соединений, которые могут принимать участие в реакциях. Правильность выбора количества компонентов в системе должна обеспечить возможность составления всех реакций, которые позволят получить объективную информацию. В этой связи привлекательным является метод TWQ, с помощью которого равновесное состояние в исследуемом объекте может быть оценено сравнением положения всех равновесий, возможно протекающих в данной системе, и позволяющий осуществлять расчёт величин давления и температуры по данным химического состава

всех присутствующих фаз [2]. Имея в основе метода внутренне совместимую базу термодинамических данных химических соединений, автоматически осуществляется расчёт, в основу которого положены следующие уравнения:

$$T = [\Delta H^0 + \Delta V^0 (P-1)] / (\Delta S^0 - R \ln K) \quad \text{и}$$

$$P = (-RT \ln K - \Delta H^0 + T \Delta S^0) / \Delta V^0.$$

Расчёт констант равновесия химических реакций осуществляется как функция температуры и давления. При наличии равновесия в исследуемой системе расчётные кривые констант равновесия должны пересечься на Р-Т плоскости в одной точке. В данном случае равновесие среды определяется фазовым и химическим составами, а уравнения, определяющие Р, Т и составы равновесных фаз в точке пересечения, получаются из условия равенства химических потенциалов компонентов системы во всех фазах. Если исследуемая система является неравновесной, то на Р-Т плоскости за счёт смещения кривых констант равновесия образуется некоторая область, размеры которой пропорциональны степени отклонения системы от состояния равновесия. Возможности метода позволяют решать и обратную задачу, т.е. по известным значениям температуры и давления установить существует ли равновесие в исследуемом объекте или системе. В связи с изложенным данной работой предусмотрено оценить возможности метода TWQ.

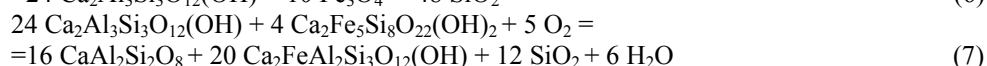
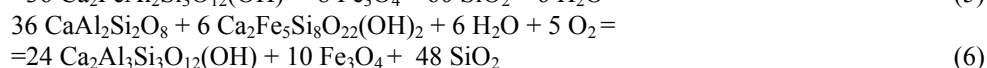
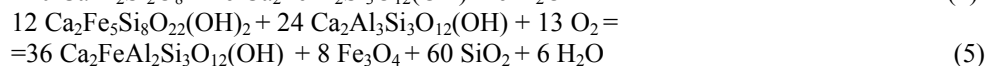
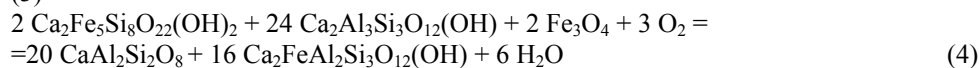
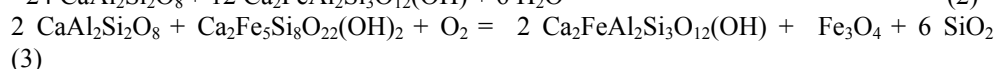
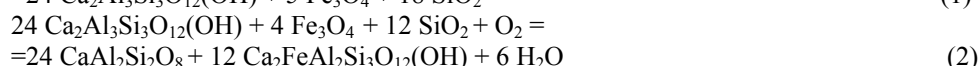
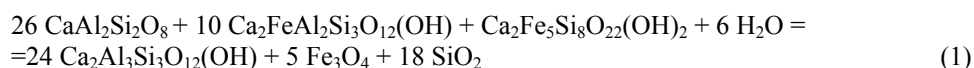
Основой для проведения наших исследований явилось петрографическое и микрозондовое изучение химического состава минеральных фаз. В процессе модельных исследований предусмотрено оценить условия, позволяющие решать задачу по определению Р-Т параметров превращения исследуемого природного объекта во вторичные (метаморфические) минералы в присутствии летучих компонентов при условиях возможного равновесия. Метаморфическая система, как сложная природная система, рассматривается как результат эволюционирующей совокупности всевозможных процессов, находящихся в определенных взаимоотношениях. В качестве примера для исследования мы использовали образец (Панская интрузия, Кольский полуостров), имеющий следующую минеральную ассоциацию: плагиоклаз, амфиболы, серпентины, хлорит, клинозоизит. Химический состав минеральных фаз представлен в таблице.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Амфибол 1	53.40	5.36	11.00	15.61	12.51	0.74	0.18
Амфибол 2	52.85	6.45	10.86	15.01	11.95	0.90	0.20
Клиноцоизит	40.37	24.72	10.26	0.15	22.76	0.27	0.00
Плаггиоклаз	55.58	28.30	0.00	0.00	10.38	5.74	0.00

Как видно из представленного материала исследуемая минеральная система представлена следующим элементарным составом: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, O. Согласно приведённого петрографического состава природного образца для теоретического расчёта в исследуемую систему на начальном этапе были включены следующие химические соединения: NaAlSi₃O₈ (альбит), CaAl₂Si₂O₈ (анортит), Ca₂Fe₅Si₈O₂₂(OH)₂ (актинолит), Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂ (тремолит), Ca₂Al₃Si₃O₁₂(OH) (клиноцоизит), Ca₂FeAl₂Si₃O₁₂(OH) (эпидот), Fe₃O₄ (магнетит) и SiO₂ (α-кварц). В качестве источника термодинамических величин этих соединений явилась совмещённая база данных метода TWQ, в которую внесён справочный материал из [3]. На начальном этапе исследования был рассмотрен вариант "сухой" минеральной системы, однако химических взаимодействий между указанными компонентами не установлено. При последовательном

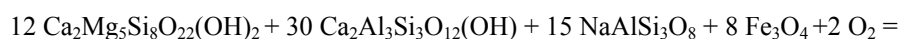
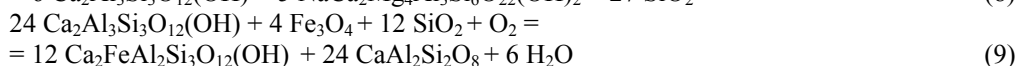
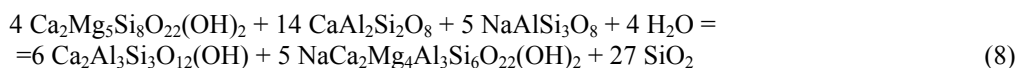
введении в указанную минеральную систему летучих компонентов: воды, водорода и кислорода было отмечено протекание отдельных химических реакций, однако оценка Р-Т параметров оказалась невозможной. В результате расчёта системы 1, в которой присутствуют все летучие, установлено наличие 11 химических реакций и отсутствие равновесия в такой сложной системе (рис. 1).

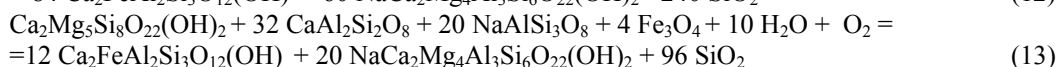
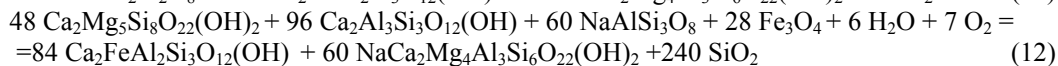
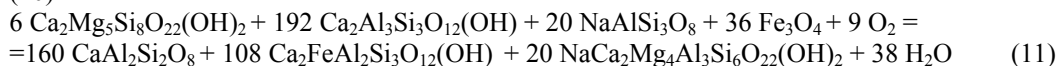
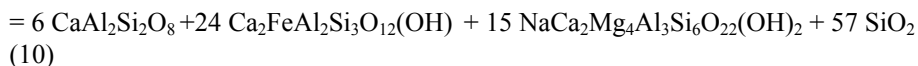
Исходя из проведённого анализа отсутствие равновесия в системе обусловлено реакциями, в которых принимает участие водород. Последующим термодинамическим расчётом системы в отсутствии водорода установлено, что остальные химические соединения могут находиться между собой в состоянии равновесия при T = 404°C и P = 215 МПа. При этих параметрах существуют семь реакций, константы равновесия которых на Р-Т плоскости пересеклись в одной точке (их номера показаны на кривых рис. 1):



По данным анализа химических реакций (1-7) прослеживается отсутствие в их составе соединений содержащих натрий и магний. Это явилось результатом недостаточно корректного отбора в исследуемую систему химических соединений, которые могли бы принять участие в реакциях. Вместе с тем следует отметить, что установленное химическими реакциями (1-7) равновесие можно считать действительным для системы с указанным составом минералов, но при условии отсутствия в ней альбита и тремолита. В связи с этим была предпринята попытка компенсировать натрий и магний рядом химических соединений их содержащих. В исследуемую систе-

му вводились отдельно и попарно натрий- и магнийсодержащие минералы: паргасит, магнезио-рибекит, эденит, глаукофан. В результате многочисленных вариантов дополнительно проведённых исследований было установлено, что всякое усложнение системы способствует выводу её из состояния равновесия. Равновесное состояние в системе, содержащей минералы всех указанных элементов, было установлено проведя замену актинолита (активно участвующего в реакциях 1, 3-7) на паргасит [NaCa₂Mg₄Al₃Si₆O₂₂(OH)₂]. Проведённые термодинамические расчёты показали, что равновесие в данной системе 2 определяется следующими химическими реакциями:





В связи с тем, что паргасит является более высокотемпературным минералом, его появление в системе вызвало смещение ранее установленных параметров в область более высокой температуры. Кривые констант равновесия данных химических реакций на P-T плоскости пересеклись в одной точке при $T = 443^\circ\text{C}$ и $P = 259 \text{ МПа}$ (рис. 2).

Приведённый выше материал показал, что по результатам химического анализа, а также полученным химическим реакциям протекающих в исследуемой системе, раскрывает возможности термодинамического расчёта и определения параметров равновесия. Следует отметить, что только при условии корректной постановке зада-

чи можно получить достоверные величины температур и давления.

1. Зельдович Я.Б. О единственности решения уравнений закона действующих масс // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. Вып. 5. С. 685-687.
2. Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculation: a new technique with petrological applications // Can. Mineral. 1991. V. 29. № 4. P. 833.
3. Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{C}-\text{H}_2\text{O}_2$ // J. Metamorphic Geol., 1990. V.8. № 1. P. 89.

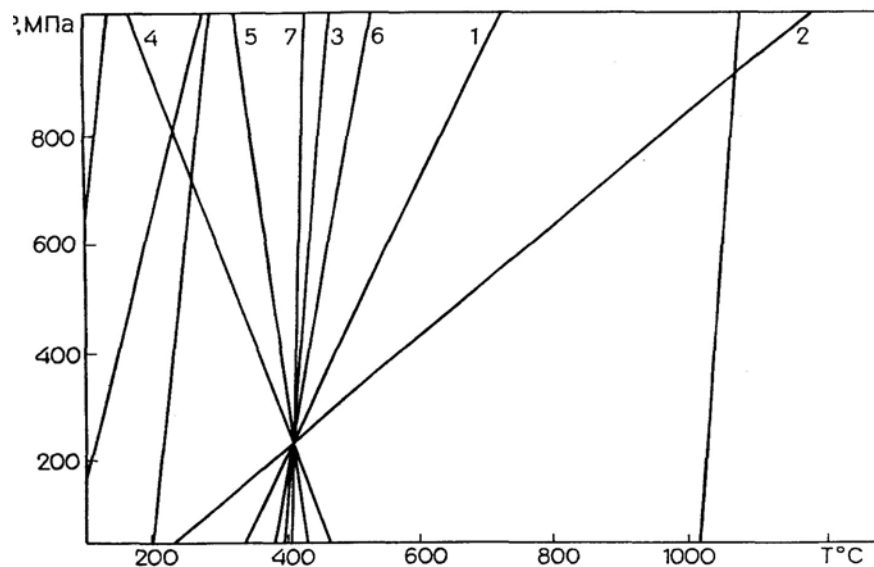


Рис. 1. P-T диаграмма химических реакций системы 1 (подробности в тексте)

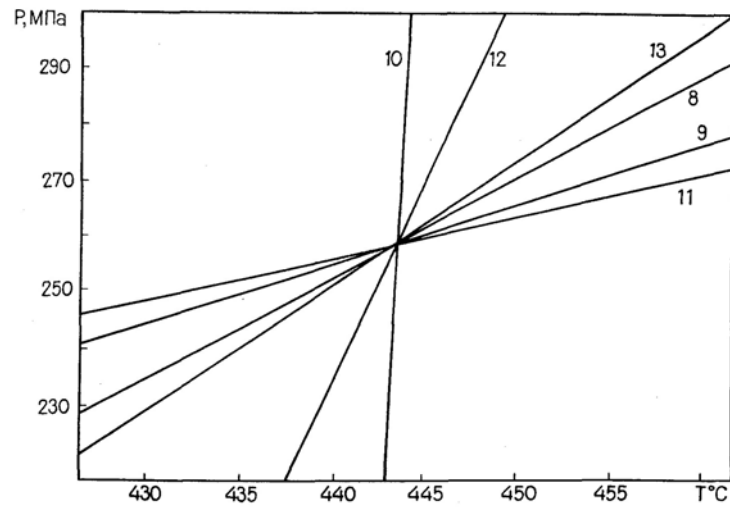


Рис. 2. Оценка P-T параметров природного образца согласно установленного равновесия в системе 2.