

К ТЕОРИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ. 3. НОВАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ГЕОТЕРМОМЕТРА

Макаров В.П. (РГГРУ, Москва)

Проблема определения Т– Р– условий формирования минералов является одной из важнейших в анализе природы образования горных пород. С целью ее решения были созданы многочисленные геохимические геобаротермометры (далее геотермометры и ГГТ). Согласно этим данным эмпирическое выражение для ГГТ описывается гиперболическим уравнением (уравнение Термонда– Стразера [9]):

$$\ln K_p = -A/T + B. \quad (1)$$

Физический смысл параметров А и В не установлен. С этой целью в работах [1, 2] проведен анализ (1) и предложена их интерпретация. Установлены основные свойства этого уравнения и показано, что уравнение (1) должно иметь вид:

$$\ln(K_p/K_{po}) = -A/T + B. \quad (2)$$

Если за основу взять мольные доли чистых компонентов, то $K_{po} \approx 1$, причем, чем сложнее минерал, тем K_{po} ближе к 1.

Представим функцию (1) как кусочно-линейную непрерывную функцию, обладающую следующими свойствами: а. График функции состоит из кусочков линий; б. Эти линии являются отрезками, каждый из которых описывается уравнением (1); в. Конец каждого отрезка является началом следующего отрезка (условие непрерывности). Точка соединения обоих отрезков называется узловой точкой функции; г. Узловая точка функции - точка фазового перехода; д. В пределах каждого отрезка функция отражает однородность фазового состояния. Этот отрезок будем называть интервалом однородности.

На интервале однородности преобразуем (1), рассмотрев его как уравнение прямой, проходящей через узловую точку с координатами $[1/T_o, (\ln K)_o]$. Тогда имеем $\ln K = -A/T + [(\ln K)_o + A/T_o]$. Полагая $\ln K_o = (\ln K)_o$, приходим к представлению уравнения (1) в виде:

$$\ln(K/K_o) = -A(1/T - 1/T_o), \quad (3)$$

откуда $B = A/T_o$ или $T_o = A/B$. Эти равенства связывают параметры А и В. Возможная интерпретация параметра А описывается следующим образом: в дроби А/Т (или А/Т_о) умножим числитель и знаменатель на величину R (газовая постоянная). Тогда произведение RT имеет размерность энергии, а значит, размерность энергии имеет и выражение RA.

Воспользуемся уравнением изобары [3, стр.193], переписав его в виде:

$$\int_{K_o}^K \frac{dK}{K} = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Положим, что $\Delta H = \text{const}$, и, интегрируя, получаем уравнение:

$$\ln K - \ln K_o = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_o} \quad (4)$$

откуда $RT \ln(K/K_o) = -\Delta H + \Delta H T/T_o = -\Delta H + \Delta H(T/T_o)$. Поскольку $RT \ln(K/K_o) = -\Delta G$, то получаем уравнение $\Delta G = \Delta H - \Delta S T$, откуда $\Delta S = \Delta H/RT_o$. в результате получаем искомое уравнение, имеющее вид (2), где $A = \Delta H/R$, $B = \Delta H/RT_o$.

Выражение (4) аналогично уравнению распределения примеси между двумя фазами при растворимости примеси в расплавленной и кристаллической матрице, это уравнение имеет вид $\ln(N_l/N_c) = (-\Delta H_{пл}/R)(1/T - 1/T_{пл})$, где N_l и N_c – мольные доли растворителя в расплавленной и кристаллической фазах, $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ – соответственно теплота и температура плавления растворителя [8]. Это уравнение называется в одних случаях уравнением Ван-Лаара [6, стр.69; 9], в других - изохорой Вант-Гоффа [7, стр.180]. На интервале однородности одна из точек – точка с координатами $(1/T_{ф.п.}, \ln K_{ф.п.})$. По аналогии с уравнением растворимости примеси величина ΔH

- это теплота фазового перехода, т.е. $\Delta H = \Delta H_{ф.п.}$. Чаще всего $T_{ф.п.} = T_{пл.}$, а $\Delta H_{ф.п.} = \Delta H_{пл.}$. В табл. 1 приведены $T_{пл.}$ некоторых минералов, входящие в состав геотермометров. По этим данным рассчитаны их средние значения и в табл. 2 приведена оценка параметра В, хорошо совпадающая с фактическим ее значением.

Таблица 1

Температуры плавления минералов, составляющих ГГТ

Минерал	Anp	Phl	Fa	Fo	Pyx	Alm	Wol	Ens	Dio	Fs
$T_{пл.}^{\circ K}$	1000*(?)	1000*(?)	1490	2163	2025	1600(?)	1400**	1830	1665	1413
$\Delta H_{пл.}$ (ккал/М)	-	-	21, 2	14,00				14,8	3,06	
$\Delta H_{ф.п.}$ (ккал/М)							1,29			

*- разложение **- твердофазный переход.

Таблица 2

Оценка величины В по данным $T_{пл.}$

ГГТ	Температуры $\Sigma T_{пл.}$	$T_{пл.}$ средн.	А средн.	В средн.	Оценка В
Оpx/Grn	(1400+ 1798+ 2000+ 2000)/4	1800	2645	1,33	1,47
Сpx/Оpx	(1400+1830)/2	1615	3481	2,25	2,16
Bio/Grn	(1000+ 1000+2000+2000)/4	1500	3018	2,033	2,012

Так же как и для $T_{пл.}$, для большинства минералов нет данных по теплотам плавления $\Delta H_{пл.}$. По материалам [4, 5] наилучшая сходимость наблюдается при использовании $\Delta H_{ф.п.}$ (например, для волластонита).

Таким образом, геотермометр описывается уравнением:

$$R \ln(K/K_{ф.п.}) = -\Delta H_{ф.п.}(1/T - 1/T_{ф.п.}).$$

Литература

1. Макаров В.П. К теории геохимических геотермометров. 1. Некоторые свойства и классификация // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Сыктывкар. 2005.
2. Макаров В.П. К теории геохимических геотермометров. 2. Интерпретация уравнения $\ln K = -A/T + B$. // Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Сыктывкар. 2005.
3. Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике // М.: Высшая школа. 1971.
4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов // Киев: Наукова Думка. 1970.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении // М.: Металлургия. 1988. Ч.1.
6. Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрологии изверженных горных пород // М.: Госгеолтехиздат. 1961.
7. Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов // Л.: изд-во ЛГУ. 1957.
8. Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура // М.: Наука. 1969.
9. Урусов В.С., Кравчук И.Ф. Энергетический анализ и расчеты коэффициентов разделения изовалентных изоморфных примесей при кристаллизации расплавов // Геохимия. 1976. №8. СС. 1204-1223.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПИГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-22.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна