

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра минералогии

ПРОГРАММА

Дисциплина

«Генетическая минералогия»

Модуль «*Методы термодинамики в генетической минералогии*»

Цели и задачи учебных занятий.

Цель изучения дисциплины вытекает из ключевой задачи геологии – установление происхождения геологических явлений или объектов. Это относится и к минералогии как науки о минералах и условиях их образования в природе. Приложение методов термодинамики к минералогии позволяет перевести геологические наблюдения и факты на физико-химический язык, выразить их в виде определенных строгих соотношений термодинамических параметров. Основная задача – получение теоретических знаний по методам химической термодинамики в минералогии, а также практических навыков в выполнении термодинамических расчетов и приемов построения диаграмм в координатах интенсивных параметров. Обучающиеся должны иметь базовые знания в области минералогии, петрологии, геохимии и физической химии, а также иметь представление об основных методах моделирования минералообразующих процессов.

Студент должен освоить теоретические основы химической термодинамики, парагенетического анализа, а также практические методы термодинамических расчетов и построения физико-химических диаграмм.

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

Тема 1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Предмет физико-химической минералогии и связь ее с другими дисциплинами (описательной минералогией, геохимией, петрологией, химической термодинамикой). Методы физико-химической минералогии: парагенетический анализ, термодинамический анализ условий равновесия природных реакций, экспериментальное моделирование, теоретическое физико-химическое моделирование. Соответствие физико-химических моделей природным данным. Основные этапы становления физико-химической минералогии.

Тема 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Система и внешняя среда. Характер взаимодействия систем с внешней средой: изолированные, закрытые и открытые системы. Различные формы передачи энергии в природных процессах. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния систем. Состояние равновесия. Обратимые и необратимые процессы. Функции состояния природных систем.

Первое начало термодинамики. Формулировки первого начала термодинамики. Принцип эквивалентности различных форм энергии. Теплота реакции. Внутренняя энергия и энтальпия. Изохорные и изобарные процессы. Закон Гесса.

Второе начало термодинамики. Определение направления самопроизвольного протекания химических реакций. Формулировки второго начала термодинамики. Энтропия. Изменение энтропии в равновесных и неравновесных процессах. Физический смысл энтропии.

Третий закон термодинамики. Упорядоченность и термодинамическая вероятность. Формула Больцмана. Расчет энтропии веществ. Зависимость энтропии минералов от их кристаллохимических особенностей.

Фундаментальное уравнение термодинамики, отражающее основные идеи термодинамики:

- (1) существование не измеряемой на опыте функции состояния системы – внутренней энергии, мерой изменения которой служит теплота и различные виды работы;
- (2) существование тепловой координаты состояния (энтропии);
- (3) метод обобщенных сил, согласно которому все макроскопические формы изменения энергии (энтропия и различные виды работы) переходят друг в друга в эквивалентных количествах;
- (4) условия обратимости процессов.

Термодинамические потенциалы (характеристические функции). Преобразования Лежандра. Свободные энергии Гельмгольца и Гиббса. Изобарный потенциал как мера химического сродства. Химический потенциал и полные дифференциалы. Термодинамические потенциалы Д.С.Коржинского для открытых систем.

Основы термодинамики растворов. Способы выражения концентраций. Молярность, моляльность, массовые и мольные доли. Отличие растворов от механических смесей веществ. Парциальные мольные величины. Химический потенциал. Зависимость химического потенциала веществ от концентрации, температуры и давления. Идеальные и реальные растворы. Соотношение между активностью и концентрацией компонента в растворах.

Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия химических реакций. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химических реакций.

Тема 3. ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

Методы графического изображения составов минералов. Свойства барицентрических координат. Графическое изображение двух- и трехкомпонентных составов. Принцип дифференциальной подвижности компонентов. Выделение компонентов. Инертные компоненты (компоненты-примеси, изоморфные, обособленные, избыточные и виртуальные инертные компоненты). Индифферентные и виртуальные вполне подвижные компоненты.

Теорема Гиббса-Дюгема. Правило фаз Дж.Гиббса, В.Гольдшмидта, Д.С.Коржинского.

Построение и анализ диаграмм *состав–парагенезис*. Правило составов и правило коннод. Анализ диаграмм состав–парагенезис при помощи правила фаз. Нон-, моно- и дивариантные равновесия. Зависимость минерального состава систем от экстенсивных (масс компонентов) и интенсивных (химические потенциалы компонентов, температура, давление) параметров системы.

Основные типы диаграмм зависимости минерального состава от интенсивных параметров. Топология диаграмм. Основная лемма (дивариантное равновесие устойчиво только по одну сторону от ограничивающей его линии моновариантного равновесия).

Правила Скрейнемакера:

- (1) в инвариантной точке моновариантная линия делится на стабильный и метастабильный лучи;
- (2) угол между стабильными лучами, ограничивающими моновариантное равновесие, всегда меньше 180° ;
- (3) поле над стабильным (или метастабильным) лучом без фазы Φ всегда содержит эту фазу;
- (4) стабильный луч линии моновариантного равновесия без фазы Φ располагается по другую сторону от поля устойчивости этой фазы.

Топология и примеры диаграмм однокомпонентных систем. Топология и примеры диаграмм двухкомпонентных систем. Составление уравнений реакций в бинарных и трехкомпонентных системах. Три случая расположения состава фаз на треугольниках составов (выпуклый, одновогнутый и двояковогнутый пятиугольники). Топологические схемы и примеры диаграмм трехкомпонентных систем.

Трансформируемые и нетрансформируемые вырожденные (сингулярные) равновесия. Топологические схемы диаграмм с различными типами сингулярных равновесий для бинарных и тройных систем.

Введение в теорию диаграмм мультисистем. Топология и примеры диаграмм одновариантных мультисистем. Многовариантные мультисистемы.

Тема 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Термодинамические константы веществ. Методы оценки условий равновесия реакций при повышенных температурах и давлениях

Стандартные энтальпии веществ. Теплоемкость. Методы определения тепловых эффектов химических реакций в стандартных условиях и при повышенных температурах и давлениях.

Оценка изменения энтропии в ходе природных химических реакций в стандартных условиях и при повышенных температурах и давлениях. Стандартные изобарные потенциалы веществ. Стандартное состояние для газов, конденсированных фаз, растворенных в воде веществ. Термодинамическая константа равновесия. Зависимость изобарного потенциала веществ от температуры и давления. Методы расчета изобарных потенциалов веществ при повышенных температурах и давлениях. "Кажущийся изобарный потенциал" веществ (g_T). Методы расчета изменения изобарного потенциала в ходе протекания химических реакций в стандартных условиях и при повышенных температурах и давлениях.

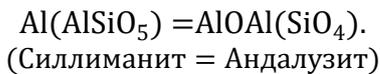
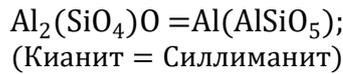
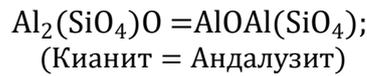
Вывод основного уравнения для расчета условий равновесия и протекания различных химических реакций.

4.2. Термодинамический анализ твердофазовых реакций

Независимость условия равновесия твердофазовых реакций от состава флюидной фазы. Влияние жидкой флюидной фазы на скорость протекания реакций, достижение химического равновесия в больших объемах горных пород и осуществления обмена веществом между отдельными зернами минералов.

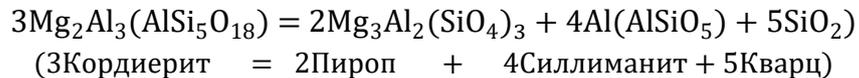
Основные типы твердофазовых реакций:

(1) Реакции полиморфного превращения

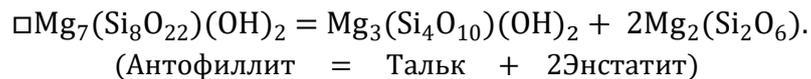


(2) Реакции между твердыми фазами постоянного и переменного состава,

(а) с участием как безводных фаз

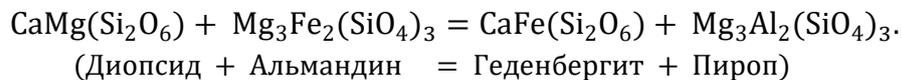


(б) так и реакции с сохранением летучих компонентов в составе новообразованных фаз:

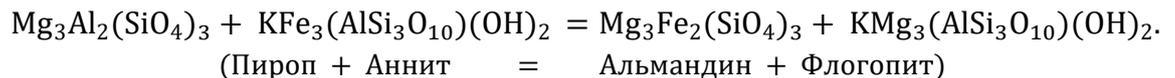


(3) Обменные реакции, в ходе которых происходит обмен компонентами между минералами. В этих реакциях принимают участие или только минералы

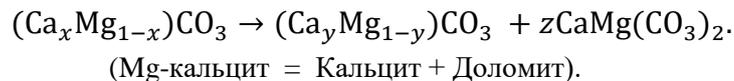
(а) без летучих компонентов



(б) или при их протекании летучие компоненты сохраняются



(4) Реакции распада твердых растворов (сольвусные реакции)



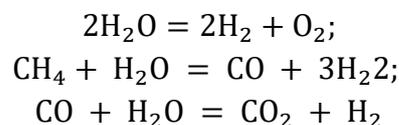
Основные формулы и приемы расчета равновесных температур, давлений и углов наклона линий моновариантного равновесия твердофазовых реакций на диаграммах в координатах P - T .

4.3. Термодинамический анализ реакций с участием газовой фазы

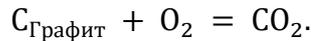
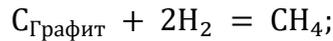
Общая характеристика газов. Идеальные и реальные газы. Фугитивность. Коэффициенты фугитивности газов и методы их оценки.

Примеры реакций, протекающих в

(1) гомогенных газовых смесях



(2) и в гетерогенных системах



Основные методы расчета константы равновесия реакций в газовых гомогенных смесях и оценки их равновесного состава.

Основные принципы термодинамического анализа равновесий в многокомпонентных флюидах на примере системы $C_{\text{Графит}} + H_2 + O_2$ при

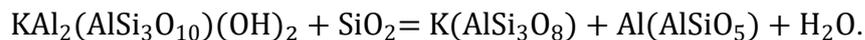
$$p_{\text{общ}} = p_{\text{Фл}} + p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{O_2} + p_{H_2} + p_{CH_4} + p_{CO}.$$

Методы оценки парциальных давлений летучих при равенстве их суммы общему литостатическому давлению горных пород.

4.4. Термодинамический анализ реакций, протекающих с участием H_2O и CO_2

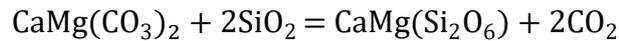
Примеры основных типов химических реакций, протекающих с участием воды и углекислого газа:

(1) Реакции дегидратации типа $A = B + H_2O$



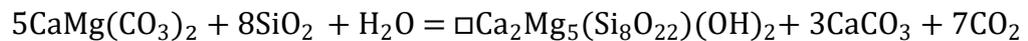
(Мусковит + Кварц = Микроклин + Силлиманит + H_2O)

(2) Реакции декарбонатизации типа $A = B + CO_2$



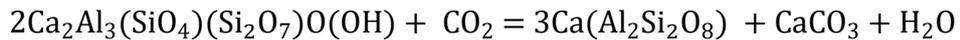
(Доломит + 2Кварц = Энстатит + $2CO_2$)

(3) Реакции с участием смешанного флюида типа $A + nH_2O = B + mCO_2$ (при $n \geq m$)



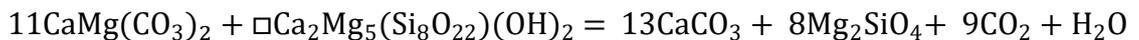
(5Доломит + 8Кварц + H_2O = Тремолит + 3Кальцит + $7CO_2$)

(4) Реакции с участием смешанного флюида типа $A + nH_2O = B + mCO_2$ (при $n < m$)



(2Клиноцоизит + CO_2 = 3Анортит + Кальцит + H_2O)

(5) Реакции с участием смешанного флюида типа $A = B + nH_2O + mCO_2$



(11Доломит + Тремолит = 13Кальцит + 8Форстерит + $9CO_2$ + H_2O)

Методы оценки равновесных температур и давлений реакций дегидратации ($A = B + H_2O$) и декарбонатизации ($A = B + CO_2$) при $p_{\text{общ}} = p_{H_2O}$ и $p_{\text{общ}} = p_{CO_2}$, соответственно, и при $p_{\text{общ}} = p_{H_2O} + p_{CO_2} = Const$

Методы оценки равновесных температур и давлений для реакций типа $A + nH_2O = B + mCO_2$ (при $n > m$ и $n < m$) и типа $A = B + nH_2O + mCO_2$ при $P_{\text{общ}} \neq p_{H_2O} + p_{CO_2}$ и $P_{\text{общ}} = p_{H_2O} + p_{CO_2} = Const$.

Построение диаграмм в координатах $\log f_{H_2O} - \log f_{CO_2}$ (при $P_{\text{общ}} \neq P_{\text{Фл}}$); $p_{H_2O} - T$, $p_{\text{Фл}} - T$, $x_{CO_2} - T$ (при $P_{\text{общ}} = P_{\text{Фл}}$).

4.5. Термодинамический анализ реакций гидротермального минералообразования

Обзор реакций между минералами и растворенными в водных растворах частицами и их важность для выявления условий формирования гидротермальных рудных

месторождений, инфильтрационного и диффузионного метасоматоза, метаморфизма и осадконакопления.

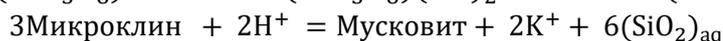
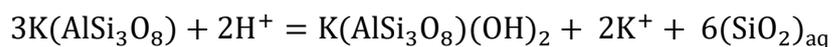
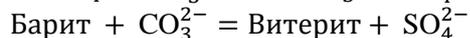
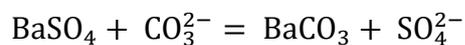
Общая характеристика водных растворов электролитов. Гидратация ионов. Комплексные ионы. pH растворов. Произведение растворимости и растворимость минералов. Зависимость растворимости веществ от добавки общего иона. Зависимость растворимости веществ от концентрации протонов (pH) в минералообразующей среде. Концентрация и активность. Способы оценки коэффициентов активности ионов в растворах электролитов. Ионная сила растворов электролитов. Уравнение Дебая-Хьюкеля. Оценка равновесных концентраций форм нахождения ионов в растворе.

Условия равновесия реакций:

(1) *секреционного*



(2) *и конкреционного*



гидротермального минералообразования.

Реакции гидролиза на примере фазового перехода кианита в силлиманит.

Графическое представление ионных (комплексных) реакций на диаграммах в координатах $\lg a_i - pH$, $\lg a_i - T$, $\lg a_i - \lg a_k$.

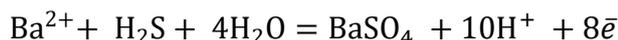
4.6. Термодинамический анализ природных окислительно-восстановительных реакций

Значение элементов переменной валентности (например, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{S}^{-2}/\text{S}^{6+}$, и др.) для выяснения условий образования горных пород и минералов.

Процессы окисления и восстановления. Приемы составления окислительно-восстановительных реакций. Условия равновесия оксидов железа. Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных полуреакций. Окислительно-восстано-вительный потенциал. Уравнение Нернста.

Электрохимические реакции:

(1) *секреционного*



(2) *и конкреционного*

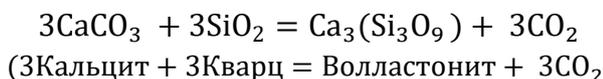


минералообразования.

Термодинамический анализ равновесий в системах $\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba} - \text{Ca} - \text{Fe} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с участием барита, витерита, кальцита, флюорита, ангидрита, пирита, пирротина, гематита, магнетита и сидерита. Приемы построения диаграмм в координатах $P_{\text{O}_2} - pH$ и $Eh - pH$.

4.7. Оценка условий протекания природных реакций

Наличие градиента интенсивных параметров (например, температуры, давления, химических потенциалов компонентов) как главное условие протекания химических реакций в горных породах. Количественная оценка степени протекания химической реакции в зависимости от соотношения флюид – порода на примере реакции образования волластонита:



Количественная оценка изменения минерального состава горных пород при прогрессивном метаморфизме мергелей.

Тема 6. ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К РЕШЕНИЮ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

- (1) Система Li—Al—Si—H₂O – термодинамический анализ минеральных равновесий с участием сподумена (α и β), петалита, эвкриптита и кварца (α и β). Построение $p - T$ диаграммы и оценка условий образования редкометалльных пегматитов.
- (2) Система Li—Na—K—Ca—Mg—Al—Si—H₂O – термодинамический анализ минеральных равновесий с участием паргасита, холмквистита, биотита, хлорита, плагиоклаза и кварца. Построение диаграмм v и физико-химическое моделирование условий образования редкощелочнометалльных региональных и экзоконтактовых метасоматитов пегматитовых полей.
- (3) Система CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – CO₂ – H₂O – Термодинамический анализ минеральных равновесий с участием кальцита, доломита, шпинели, корунда, тремолита и форстерита. Построение $x_{\text{CO}_2} - T$ диаграмм (при $p = \text{Const}$) и физико-химическое моделирование условий образования шпинели и корунда в мраморах.
- (4) Система Ba – Ca – Pb – Zn – Fe – F – CO₂ – S – H₂O – Термодинамический анализ минеральных равновесий с участием барита, витерита, кальцита, флюорита и сульфидов. Построение $Eh - pH$ диаграмм и физико-химическое моделирование условий образования баритовых, барито-витеритовых, барито-флюоритовых и флюоритовых месторождений.

Тема 7. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МИНЕРАЛОВ

Источники термодинамических констант минералов. Калориметрия. Оценка и табулирование термодинамических данных. Приближенные методы оценки теплоемкости и энтропии веществ. Получение термодинамических данных из экспериментов по фазовым равновесиям. Системы согласованных термодинамических величин.

Погрешности термодинамических расчетов. Виды ошибок и формулы для их расчета.

Литература

- Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.:Изд.-во МГУ, 1992. 256 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 260с.
- Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 183 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Доливо-Добровольский В.В. Физическая химия геологических процессов. СПб.: СПб Горный ин-т. 2000. 96 с.
- Доливо-Добровольский В.В., Гульбин Ю.Л. Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических процессов минералообразования. СПб.: СПб Горный ин-т. 2002. 70 с.
- Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд-во МГУ, 2005. 654 с.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат. 1971. 240 с.
- Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г. Термодинамическое моделирование геохимических процессов в приповерхностных условиях. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2012.
- Anderson G.M. Thermodynamic of Natural Systems. New York: John Wiley&Sons, 2005. 648 p.
- Cemic L. Thermodynamics in Mineral Sciences. An Introduction. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag. 2010. 286 p.
- Chatterjee N.D. Applied Mineralogical Thermodynamics. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1991. 321 p.
- Gottschalk M. Internally consistent thermodynamic data for rock forming minerals in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O-CO}_2$. *Eur. Journ. Miner.* 1997. Vol.9. N 1. P. 175-223.
- Nordstrom D.K., Munoz J.L. Geochemical Thermodynamics. Boston: Blackwell Scientific Publ. 2nd ed. 2006. 504 p.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv.* 1995. Bull. 2131. 461 p.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. Vol. 11. Suppl. 2. 390 p.

Составитель: профессор В.Г. Кривовичев