

Термодинамика геохимических процессов



Борисов Михаил Васильевич – заведующий кафедрой геохимии, профессор, доктор геолого-минералогических наук.

Кабинет №711,

адрес: m1v2borisov@yandex.ru или borisov@geol.msu.ru

Все занятия буду проводить я.

Курс состоит:

- 20-22 лекции (4 часа в неделю) – введение и 7 тем-разделов,
- 10 семинаров (2-4 часа в неделю),
- 10 домашних задач (лучше решать в Excel) и 1 задача в компьютерном классе,
- экзамен.

Задачи нужно **сдать все** до конца семестра. В этом случае экзамен может быть принят «автоматом» с оценками 4 или 5.

Не сдали задачи – нет допуска к экзамену,

Сдали задачи после окончания семестра – устный экзамен в сессию.

По курсу есть учебник:

Борисов М.В., Шваров Ю.В.

Термодинамика геохимических процессов.

М., Изд. МГУ, 1992, 254 с.



ВВЕДЕНИЕ

Почему возникла необходимость привлечения методов термодинамики в геологию?

Развитие геологических наук потребовало внедрения **количественных оценок** не только для описания природных объектов, но и для изучения процессов, приводящих к их формированию и эволюции. Вслед за длительным историческим периодом установления чисто качественных различий между отдельными минералами и горными породами и периодом массового изучения их химического состава, все больший интерес стал сосредотачиваться на **анализе природных процессов**.

Для этого анализа необходимо было привлечь новые методы, разработанные в других областях естественных наук, в том числе и **методов термодинамики**.

Термодинамика дает в руки геохимика хорошо отработанный аппарат, с помощью которого можно проводить **количественное** изучение любых химических превращений, в том числе, происходящих в геологических системах. Эти исследования позволяют связать точные экспериментальные данные, накопленные в различных областях знания, с геологическими наблюдениями о закономерностях природных ассоциаций минералов и элементов, найти условия, при которых возможно возникновение и превращение этих ассоциаций.

Таким путем можно провести оценку **реальности выводов**, построенных только на основе геологических фактов, найти пределы их действительной выполнимости. Термодинамический анализ природных процессов имеет огромное **практическое значение**, поскольку позволяет доводить многие геологические задачи до расчетного, строго контролируемого решения, а также ставить новые задачи для изучения природных систем.

Какие проблемы необходимо решить, чтобы выявить химическую сущность процессов природного минералообразования?

Требуется знать **конкретные физико-химические параметры** (температуру, давление, летучести, концентрации растворенных веществ), при которых происходили процессы и иметь представление об их изменении во времени и пространстве.

Усилиями многих исследователей определены значения температур, при которых шло образование отдельных минералов и их парагенетических ассоциаций, пределы давлений и концентраций отдельных компонентов гидротермальных растворов.

После этого встает задача **изучения свойств** различных веществ в этих условиях, а также их изменений с падением или ростом температуры и давления, с изменением концентраций компонентов раствора и т.д.

Трудности **прямых** исследований гидротермальных систем - первоначальное развитие в геохимических исследованиях **моделирующего эксперимента**, который в ряде случаев давал качественное решение спорных вопросов гидротермального минералообразования. Однако экспериментальная модель, как правило, значительно **отличается от природной** системы. В чем основные отличия?

В природе процессы гидротермального минералообразования проходят в течение **длительного времени** (десятки, сотни и тысячи лет) при участии растворов с **низкими концентрациями** рудных компонентов ($\approx 10^{-4}$ – 10^{-6} моль/л) в условиях близких к **равновесным**.

Развитие техники экспериментальных исследований позволяет при изучении свойств веществ в области высоких T и P , в частности, свойств водных растворов, использовать традиционные методы физической химии (электропроводность, потенциометрия, спектрофотометрия, исследование растворимости и др.) для изучения равновесий сначала в простых, а затем и в более сложных системах.

В результате экспериментальных исследований накоплен большой материал по константам равновесия многих реакций в относительно простых системах в широком интервале T и P . Ясно, что **многообразие и многокомпонентность** природных систем предопределяет бесперспективность пути последовательного усложнения экспериментально изучаемых систем с целью достижения максимального соответствия их природе.

Более рациональным представляется **обобщение** всех экспериментальных данных по простым системам с помощью аппарата термодинамики и проведение на этой основе **термодинамического анализа природных процессов** в сложных системах – это уже переход к термодинамическому **моделированию**.

В настоящее время в геологических исследованиях наиболее широко используются методы и законы термодинамики равновесных процессов.

Рассмотрим основные возможности и ограничения этого направления.

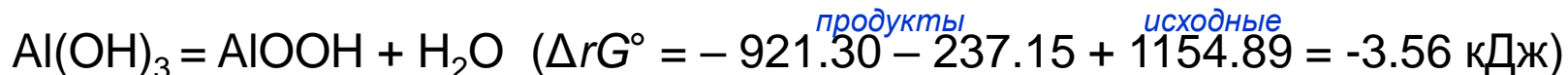
1. Позволяет априори определить принципиальную возможность и сделать оценку условий протекания того или иного процесса.

Некоторые примеры

А. Из-за малой скорости многих геологических процессов, из-за кинетических факторов экспериментальная проверка устойчивости фаз в тех или иных условиях часто практически не возможна.

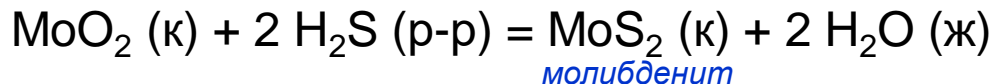
Определить устойчивые фазы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C и атмосферном давлении. Интересны две фазы: $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсит и AlOOH – диаспор,

Известно, что древние осадки содержат диаспор, а молодые осадки океанов – гиббсит. Существовала гипотеза, что диаспор образуется в результате дегидратации гиббсита при нагревании (при литофикации и погружении пород), и это подтверждается экспериментом при T выше 280°C . Простейший термодинамический расчет показывает, что и при 25°C реакция идет в сторону образования диаспора,



т.е. данная реакция должна протекать самопроизвольно. Скорость этой реакции очень мала, и поэтому диаспор встречается только в древних осадочных породах.

Б. Установление полей устойчивости минералов при соответствующих физико-химических параметрах (часто нет необходимости проводить эксперименты). Для этого достаточно провести простые расчеты и построить диаграмму.



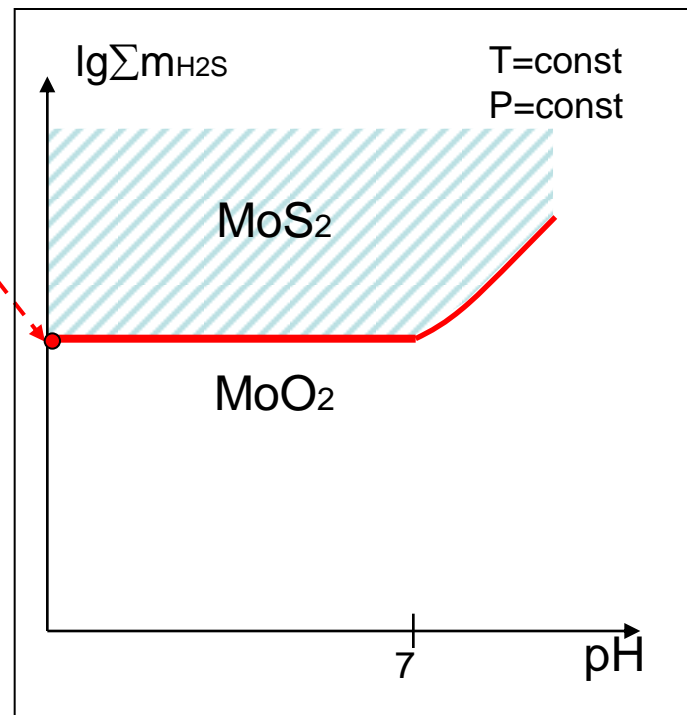
Для этой реакции мы можем записать выражение для константы равновесия K° :

$$K^\circ = 1/a_{\text{H}_2\text{S}}^2 \approx 1/m_{\text{H}_2\text{S}}^2 \rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = \sqrt{1/K^\circ},$$

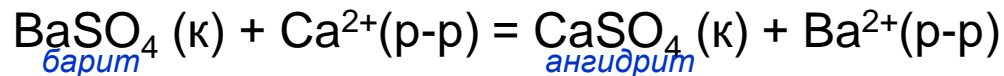
зная константу, находим предельную концентрацию $m_{\text{H}_2\text{S}}$.

Значение константы можем определить через ΔrG° .

Поскольку в природе встречаем кварц-молибденитовые жилы, а MoO_2 не характерен, то можно сказать, что гидротермальных системах реализуются условия, отвечающие заштрихованной области.



В. Требуется определить предельную концентрацию Ва в гидротермальном растворе при образовании барита, например, при 200°C. Из анализа жидких включений в барите известно, что $C_{Ca^{++}}=4.4$ г/л. Поскольку ангидрит не образуется, то в соответствии с реакцией



можем записать выражение для константы этой реакции

$$K^{\circ} = a_{Ba^{++}} / a_{Ca^{++}} = L^{\circ}_{BaSO_4} / L^{\circ}_{CaSO_4},$$

$$\text{т.к. } L^{\circ}_{BaSO_4} / L^{\circ}_{CaSO_4} = a_{Ba^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}} / a_{Ca^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}}$$

зная $L^{\circ}_{BaSO_4}$ и $L^{\circ}_{CaSO_4}$ получаем численное значение K° .

Тогда барит будет образовываться если

$$a_{Ba^{++}} / a_{Ca^{++}} > K^{\circ} = 10^{-2.24}.$$

Поскольку $\gamma_{Ca^{++}} \approx \gamma_{Ba^{++}}$, то можем вместо активностей записать

$$m_{Ba^{++}} > K^{\circ} \cdot m_{Ca^{++}} \quad \text{или} \quad C_{Ba^{++}} > 26 \text{ мг/л}$$

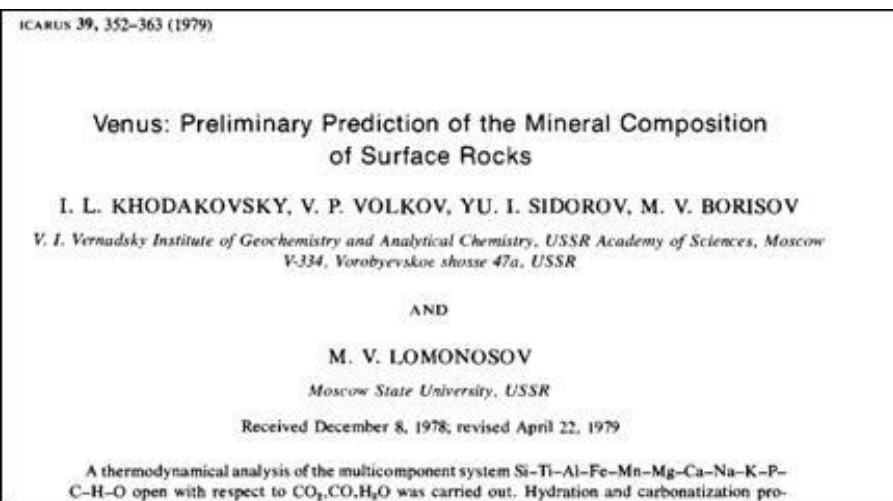
Соответственно при более низкой концентрации Ba^{2+} будет образовываться ангидрит, а не барит.

2. Термодинамика **принципиально** может определить **количественно** равновесный состав и анализировать любую по сложности природную систему, количественно учесть многие факторы, влияющие на образование минералов, оценить их роль, выявить основные причины, приводящие к формированию месторождений.

Все это реализуется при использовании методов численного термодинамического моделирования на базе современной компьютерной техники.

Данное направление в геохимических исследованиях стимулируется тем, что последние десятилетия накоплен громадный материал по физико-химическим свойствам минералов и частиц водного раствора при повышенных T и P .

Пример **A**. Прогноз минерального состава грунта Венеры.



До 1982 г. (посадки «Венера-13» и «Венера-14») химический состав грунта Венеры не был известен. К этому времени знали температуру (470°C) и давление (около 100 бар) на поверхности, состав атмосферы.

Расчеты проводились в мультисистеме Si-Ti-Al-Fe-Mn-Mg-Ca-Na-K-P-C-O-H (добавлены позже S-Cl-F), описанной n*100 минералов, открытой по H₂O, CO₂ и CO, а также для принятых вероятных средних составов пород поверхности (аналоги пород Земли).

В результате был установлен вероятный минеральный состав грунта Венеры.

Кроме прогноза минерального состава пород поверхности, стояли ещё несколько интересных вопросов. Главный из них – **почему на Венере мало воды?**

Физические параметры Земли и Венеры практически одинаковые (размер, масса и др.), т.е. можно предположить, что процессы дифференциации проходят сходным образом.

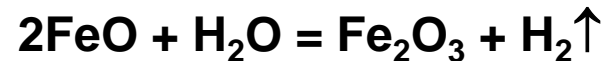
Более высокая температура поверхности Венеры, по сравнению с Землей, должна способствовать переводу воды и других летучих в атмосферу. И по CO_2 действительно это так. На Земле в литосфере, гидросфере и атмосфере суммарная масса CO_2 составляет **$4.08 \cdot 10^{23}$ г**, а на Венере в атмосфере - **$5 \cdot 10^{23}$ г** при мольной доле $X_{\text{CO}_2} = 0.97$.

А воды на Венере в атмосфере всего **$1.6 \cdot 10^{20}$ г** при мольной доле $X_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3.5}$.
Для сравнения на Земле: в гидросфере **$1.4 \cdot 10^{24}$ г**, в коре **$0.9 \cdot 10^{24}$ г**.

Вода может присутствовать в породах коры Венеры. По нашим расчетам в гидратированных фазах (эпидот, слюды, амфиболы) могут содержать **$\sim 0.1 \cdot 10^{24}$ г H_2O** . Характерной чертой пород в условиях Венеры является высокое содержание **Fe(III)**.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$	
	Венера	Земля
Базальт	0.77	0.46
Лерцолит	0.66	0.59
К-лавы	0.70	0.49
Гарцбургит	0.69	0.29

Предложена гипотеза: значительная часть воды израсходована на окисление Fe(II) с сопутствующей диссипацией водорода из атмосферы по реакции



Тогда доля воды ушедшей на окисление Fe(II) должна составить **$\sim 0.8 \cdot 10^{24}$ г**.

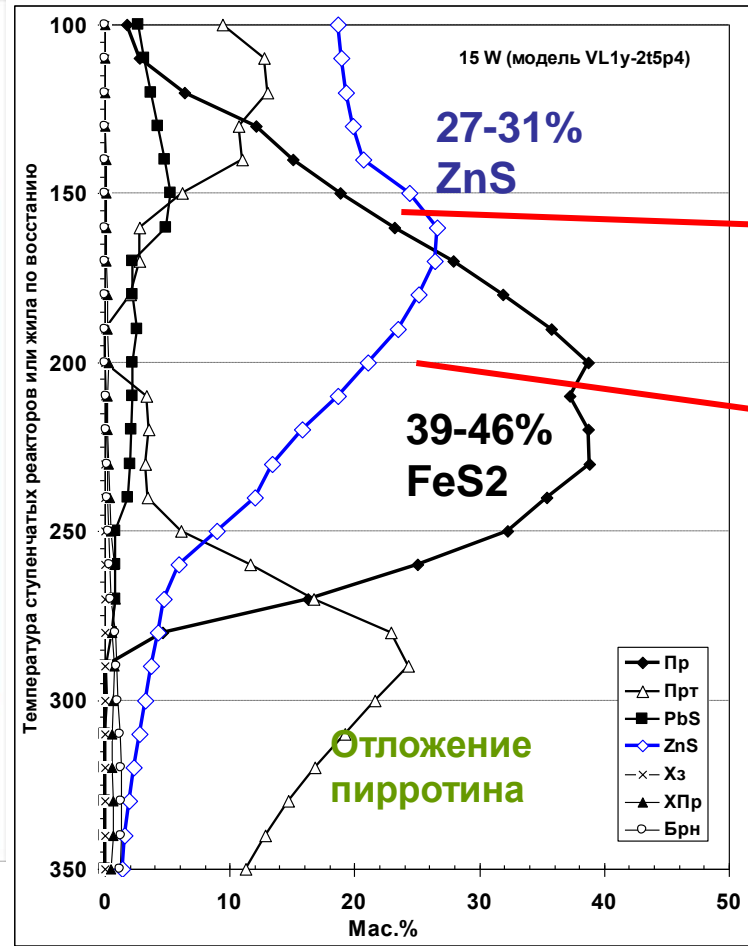
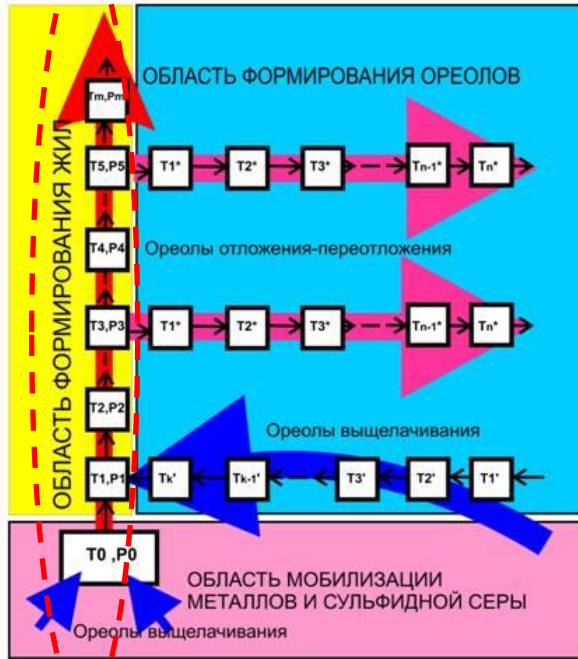
А на Земле не более **$\sim 0.1 \cdot 10^{24}$ г**.

Пример Б. Модели формирования жильных Pb-Zn месторождений

Пакет программ HCh (Ю.В.Шваров, кафедра геохимии МГУ).

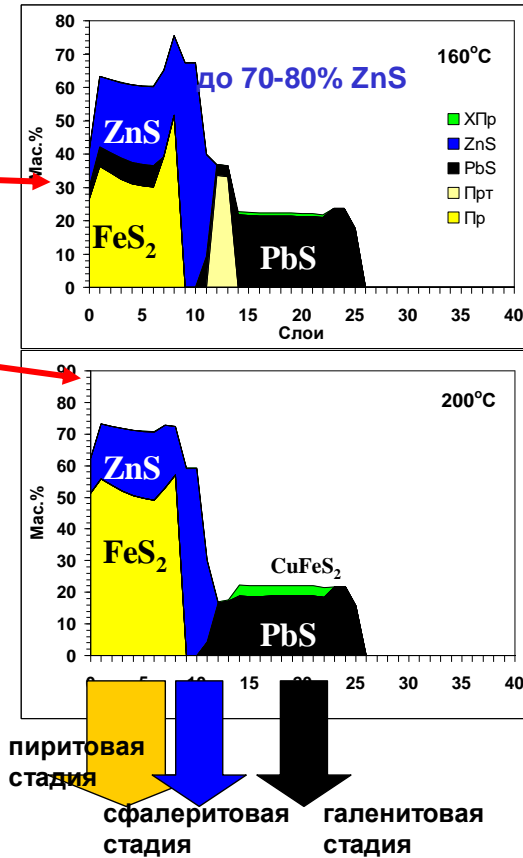
Система (15 компонентов): H-O-K-Na-Ca-Mg-Al-Si-Fe-C-Cl-S-Zn-Pb-Cu; 54 минерала; 78 частиц водного раствора.

Схема моделирования в областях формирования исходного гидротермального раствора, ореолов и жил выполнения



Содержания минералов по восстанию жилы

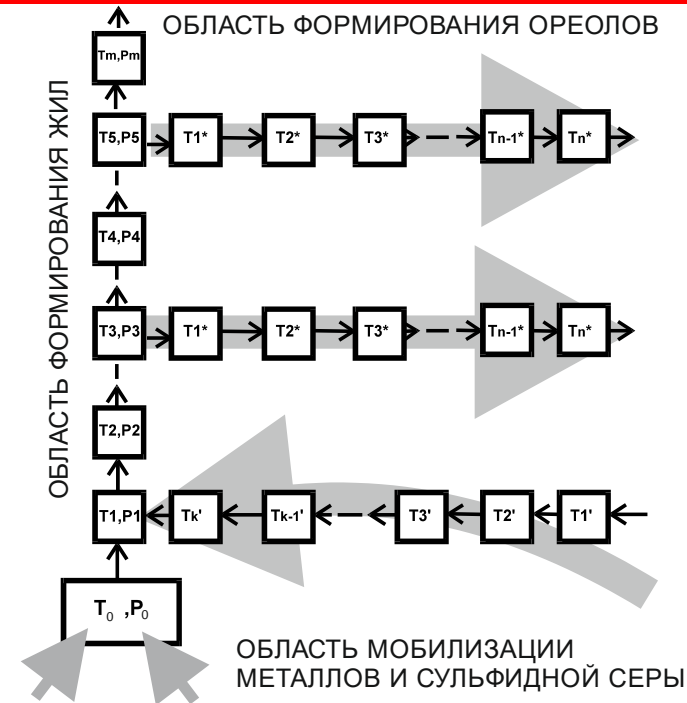
Разрезы через жилу



3. Исследование устойчивости и стабильности минеральных ассоциаций при условиях, которые **трудно воспроизвести** экспериментально.

Например, опыты при очень высоких давлениях и температурах или в сложных системах. Примером таких сложных систем являются равновесно-динамические, о которых шла речь на предыдущем слайде.

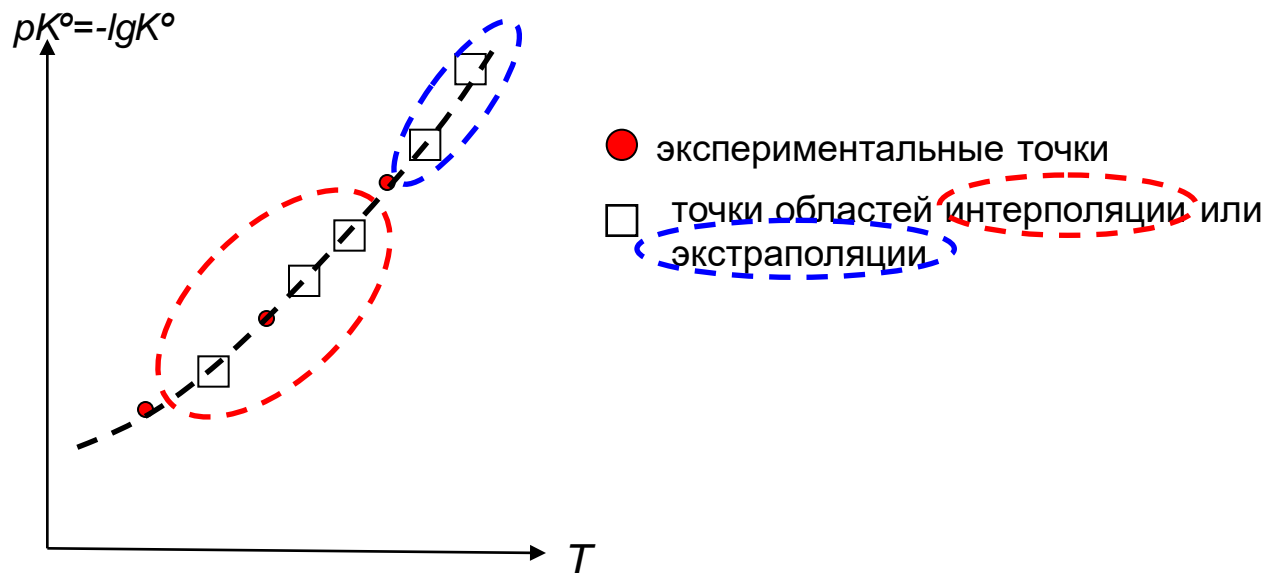
Важное достоинство термодинамики – возможность **планировать** экспериментальные исследования (многое можно рассчитать, не проводя реальных опытов), а эксперимент поставить только для проверки наиболее важных и принципиальных моментов.



4. Возможность создания **согласованных** термодинамических данных для всех изученных веществ по результатам многочисленных экспериментов (в различных системах) по простым математическим соотношениям аппарата термодинамики.

Согласование данных – это важнейшая часть термодинамики. К сожалению до настоящего времени согласование, чаще всего, проведено в рамках ограниченных по независимым компонентам систем.

5. Возможность проводить **интерполяцию** данных, и что более важно, **экстраполяцию**, в области неохваченные экспериментами.



Теперь об основных ограничениях этого направления.

1. Механизмы реакций, промежуточные факторы, **время течения процессов** – это область химической кинетики.

Термодинамика равновесных процессов рассматривает только начальное и конечное состояние системы. Роль кинетического фактора особенно важна при метастабильном минералообразовании при низких температурах. Например, в процессах идущих на поверхности Земли или в близких условиях – выветривание, гальмиролиз, взаимодействие природных вод с породами и т.д.

2. Невозможно в обозримом будущем получить **всю информацию** по термодинамическим свойствам минералов, частиц водных и газовых растворов и др.

Это ограничивает применение методов термодинамического моделирования природных процессов.

Рассмотрим вопрос о соотношении экспериментальных исследований и термодинамических расчетов.

В основе всех термодинамических расчетов лежат экспериментальные исследования. Каждая термодинамическая величина – **результат эксперимента** с определенной погрешностью (даже в том случае если данная константа является оценочной).

Критерий справедливости расчета – соответствие (адекватность) геологическим наблюдениям или экспериментальным данным. Такое сопоставление называется **верификацией**.

Выводы термодинамических расчетов, противоречащие фактам – это либо **ошибка** в термодинамических константах, либо **неправильная интерпретация** геологического (экспериментального) факта, либо знания о каких-то системах, реакциях **не являются полными**, т.е. что-то в расчете не было учтено. В последнем случае можно открыть новые явления.

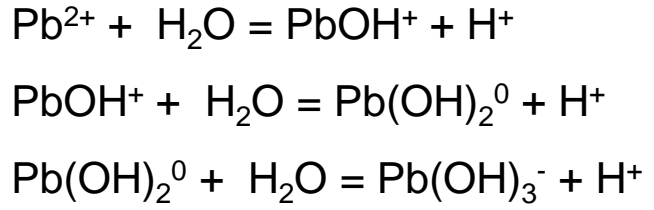
Известный пример. В 40-х годах расчеты давали очень низкую растворимость сульфидов в чистой воде ($m_{Me} = 10^{-10} - 10^{-20}$ моль/1000 г H_2O), а в экспериментах получали $10^{-6} - 10^{-8}$ моль/1000 г H_2O .

Термодинамика здесь была не при чем. Критики не внимательно отнеслись к результатам расчетов, хотя в этом несоответствии были заложены открытия, которые сейчас мы можем легко сделать.

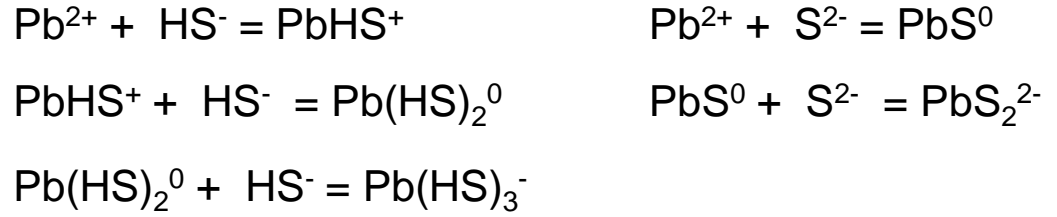
В чем же было дело?

Растворимость галенита (PbS) рассчитывали в то время только с учетом Pb^{2+} , H_2S^0 , HS^- , S^{2-} , т.е. можно предположить что в ΣPb не хватает ещё ряда форм свинца.

Гидролиз и образование гидроксокомплексов Pb



Образование гидросульфидных и сульфидных комплексов Pb

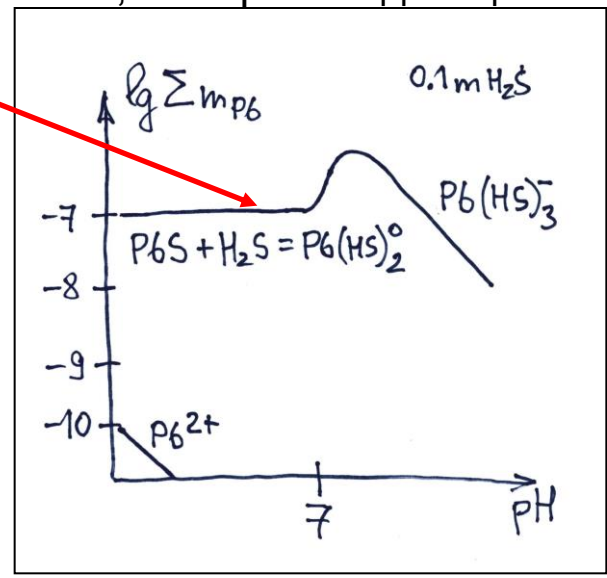


Следовательно в первичных расчетах не были учтены некоторые реакции и взаимодействия. Про них просто не знали.

Действительно в 50-х годах в экспериментах было показано, что преобладающими являются **гидросульфидные комплексы**.

В первом приближении можно было предположить, что весь свинец в растворе представлен Pb^{2+} , но после сравнения с результатами экспериментов нужно было проверять исходные данные для расчета и корректность модели раствора.

Приведенный пример однозначно указывает, что при проведении экспериментальных исследований, в первую очередь, нужно рассматривать его по мере усложнения, т.е. от простого к сложному.



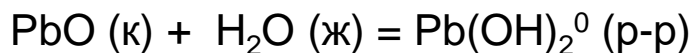
Эффект будет достигнут не столь быстро, но результаты будут надежными и ясными.

Вернемся к нашему примеру: системе **PbS (к) - H₂O (ж)**.

Теперь очевидно, что если нет констант гидролиза, то нужно сначала изучить более простую систему **PbO (к) - H₂O (ж)** и тогда получим диаграмму представленную на рисунке.

Видим, что при изменении кислотности области преобладания конкретных комплексов закономерно меняются.

Участок кривой растворимости при pH от 10 до 12 параллелен оси pH. Это говорит о том, что в данных условиях преобладает комплекс Pb(OH)₂⁰, т.к. из уравнения реакции



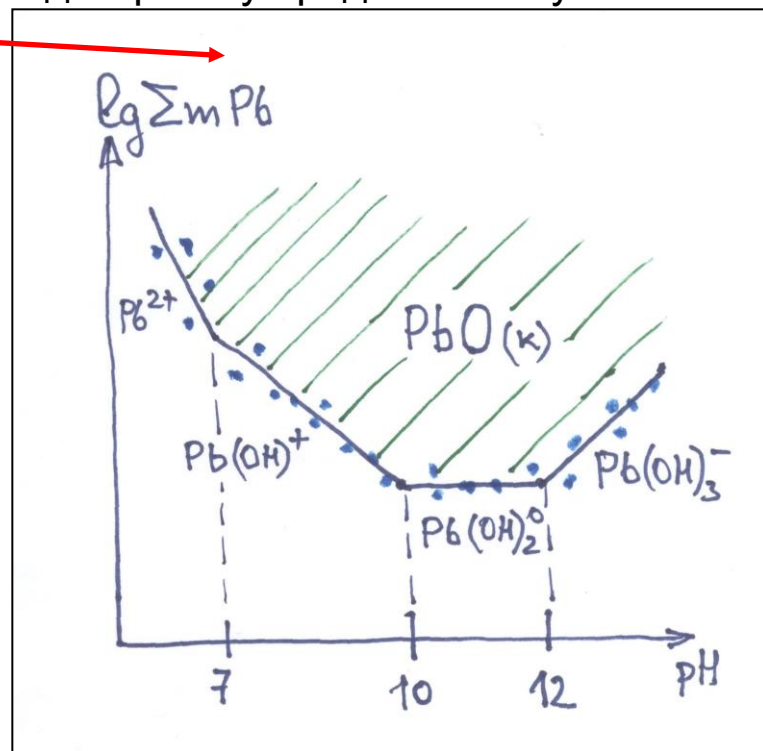
очевидна независимость ΣPb от pH раствора.

Дальнейший путь может быть таким:

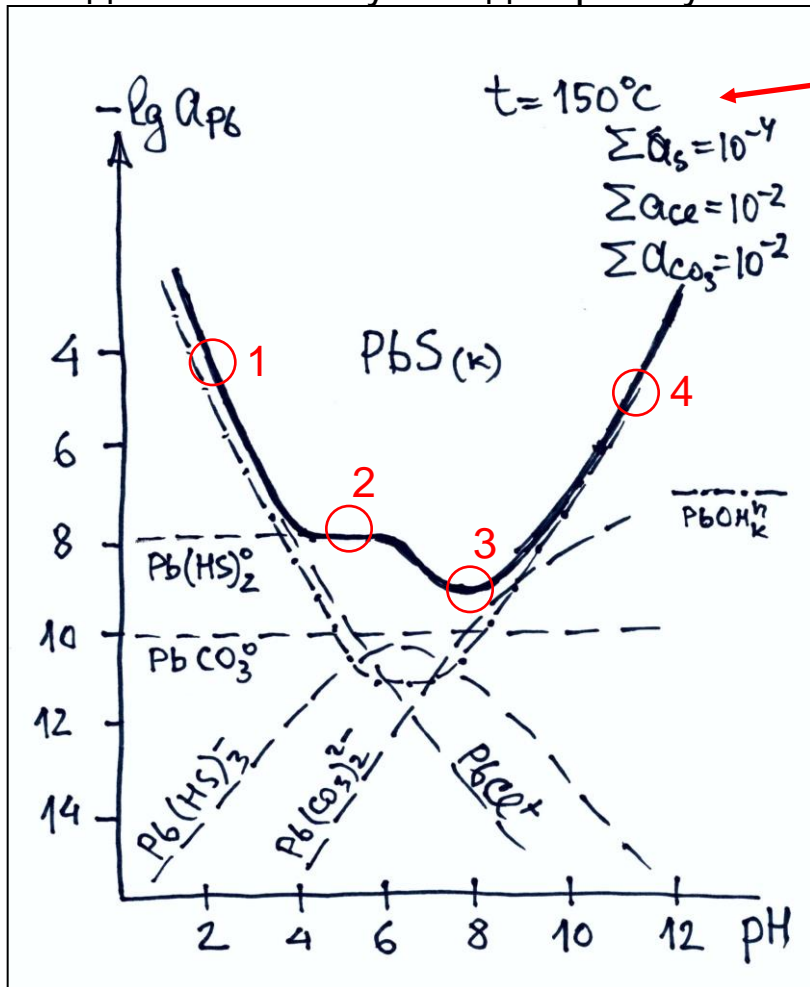


и если в эксперименте ΣPb совпал со значением, полученным из этой реакции, то можно говорить, что в растворе преобладает Pb(OH)₂⁰ и наоборот (если $\Sigma m_{\text{Pb}} \gg m_{\text{Pb(OH)}_2}$).

После изучения этой простой системы можно переходить к экспериментам в более сложных: PbS - H₂O - H₂S и далее к PbS - H₂O - H₂S - CO₂, но тогда уже появляются новые частицы и взаимодействия (PbHS⁺, Pb(HS)₂⁰, Pb(HS)₃⁻, PbHCO₃⁺, PbCO₃⁰, Pb(HCO₃)₂⁰ и др.).



Тогда можем получить диаграмму такого типа.

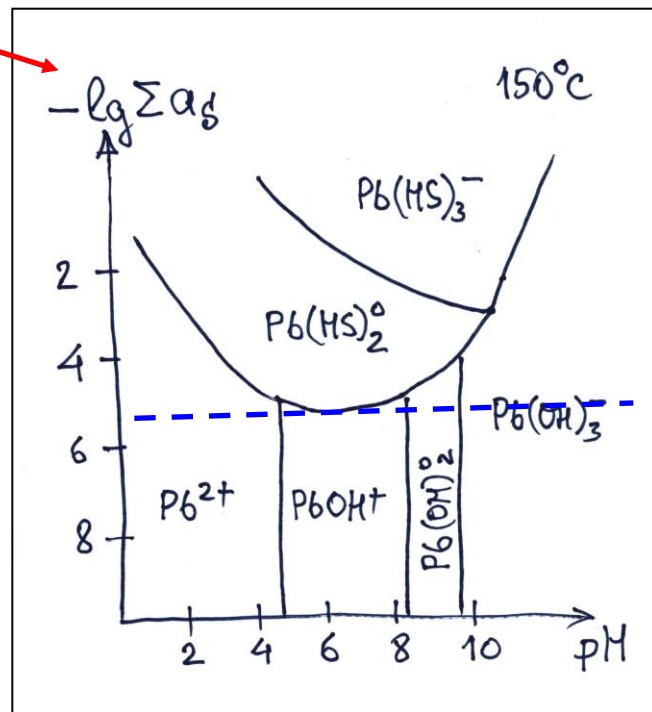


Из диаграммы видно:

- 1) сложный характер растворимости галенита (различия в 5 порядков по Σa_{Pb});
- 2) при каких условиях по кислотности преобладают хлоридные, гидроксильные, гидросульфидные, карбонатные комплексы свинца (рассмотрим 4 точки).

Важными для геохимии являются диаграммы **полей преобладания комплексов.**

Такую диаграмму легко построить если имеются все данные по константам равновесия. Хорошо видно, что гидроксидные комплексы свинца преобладают только при активности серы менее 10^{-5} - 10^{-6} при этих условиях.



Рассмотрев приведенные примеры мы подробно описали методологию

термодинамического подхода по соотношению эксперимента и расчетов:

1)

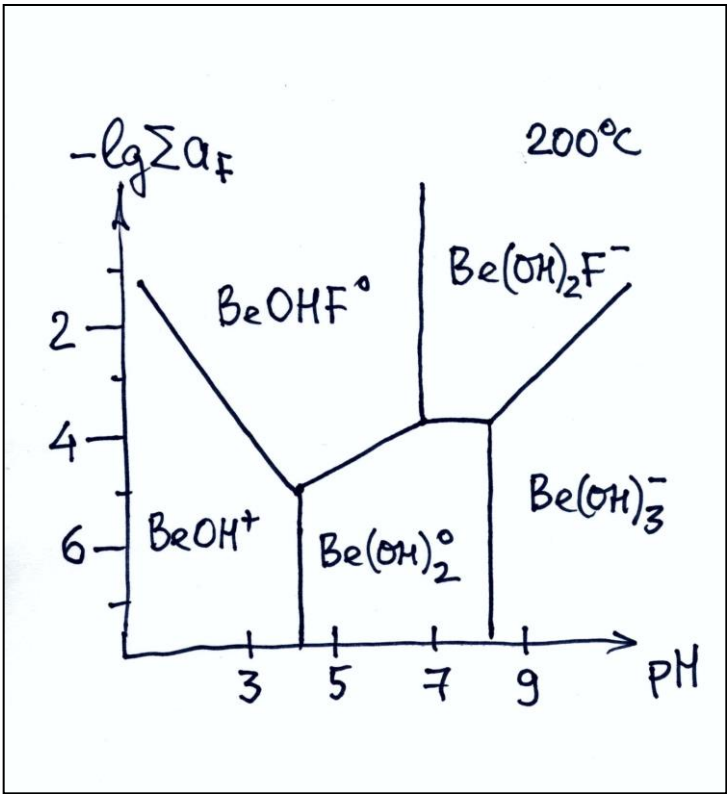
сначала в простой системе: **эксперимент → расчет → анализ;**

2)

затем в более сложной системе: **расчет → анализ** или

расчет → эксперимент → анализ.

Важное следствие – некоторые эксперименты можно не проводить, т.к. достаточно термодинамического расчета.

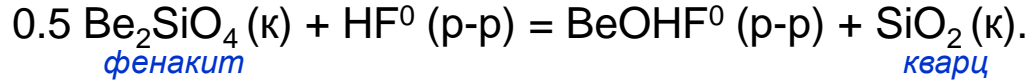


Например, **растворимость фенакита** (Be_2SiO_4) во фторидных растворах.

Перенос Be в фторидных растворах наиболее разработанная гипотеза, которая находит подтверждение по геолого-геохимическим данным (ассоциация с флюоритом, большие концентрации фтора в газовой-жидких включениях в фенаките).

Для определения форм переноса нужно было проводить эксперименты, но фенакит очень плохо растворим. Намного проще провести опыты по растворимости BeO (растворимость на 2 порядка выше) $BeO (к) + HF^{\circ} (р-р) = BeOHF^{\circ} (р-р)$ и из рК этой реакции рассчитать $\Delta fG^{\circ}(BeOHF^{\circ})$.

Теперь можно провести расчет растворимости фенакита



Контрольные опыты показали совпадение в пределах погрешности.