УДК 544.3

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Бычинский Валерий Алексеевич¹,

val@igc.irk.ru

Королева Ольга Николаевна^{2,3},

olgankoroleva@gmail.com

Ощепкова Анастасия Владимировна¹,

oshepkova-anasta@mail.ru

Штенберг Михаил Владимирович²,

shtenberg@mineralogy.ru

¹ Институт геохимии СО РАН, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

² Институт минералогии УрО РАН, Россия, 456317, г. Миасс, территория Ильменский заповедник.

³ Южно-Уральский Государственный университет, филиал в г. Миасс, Россия, 456304, г. Миасс, ул. Калинина, 37.

Актуальность. Разработан способ расчета термодинамических свойств природных и искусственных минералов, являющийся эффективным дополнением трудоемких и высоко затратных экспериментальных исследований. Данный метод позволяет с достаточной точностью вычислить по химическому составу стехиометрические формулы, значения энтальпии, энергии Гиббса, энтропии и теплоемкости ранее неизученных соединений. Эти параметры необходимы для определения условий образования этих компонентов и возможных путей дальнейшего использования в технологических процессах.

Цель исследования: на примере щелочных силикатов и глинистых минералов сопоставить возможности и особенности применения методов расчета термодинамических свойств с помощью регрессионного анализа и минимизации свободной энергии; сравнить полученные значения с экспериментальными данными.

Объектами исследования являются щелочные силикаты лития, калия и натрия, а также природные смешанно-слоистые алюмосиликаты из Таганского месторождения и из кальдеры Узон (Камчатка).

Методы исследования: два основных метода для определения термодинамических свойств соединений: регрессионный анализ на основе классического аддитивного метода Неймана-Коппа и расчет с помощью минимизации сводной энергии с использованием модели идеального твердого раствора (программный комплекс «Селектор»).

Результаты. Проведен расчет термодинамических свойств с помощью регрессионного анализа. Показана хорошая сходимость экспериментальных данных, на основе литературных источников, и расчета значений энтальпии и энтропии образования для щелочных силикатов. Расчет термодинамических свойств методом минимизации свободной энергии и модели идеальных твердых растворов смешанно-слоистых алюмосиликатов позволил по химическому составу определить сводные стехиометрические формулы, энергию Гиббса, энтальпию образования и энтропию монтмориллонитов и хлоритов. Полученные значения по точности сопоставимы с результатами расплавной калориметрии растворения и справочными данными. Полученные результаты показали, что химический состав мономинеральной фракций не идеален. Поэтому если формула минерала известна заранее, то расчет термодинамических свойств методом минимизации термодинамических потенциалов удобнее выполнять по стехиометрической формуле, корректируя список миналов твердого раствора.

Ключевые слова:

Щелочные силикаты, смешанно-слоистые алюмосиликаты, регрессионный анализ, физико-химического моделирование, модель твердых растворов.

Введение

Одним из наиболее эффективных способов описания физико-химических процессов, протекающих в сложных гетерогенных системах, является метод минимизации термодинамических потенциалов [1, 2]. Разработанные к настоящему времени алгоритмы минимизации позволяют исследовать сложные природные и технологические процессы. Однако широкое применение метода минимизации ограничено неполнотой экспериментальных и теоретических данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, поэтому наиболее важной проблемой является разработка методов расчета термодинамических свойств природных минералов и химических соединений, основанных на минимизации свободной энергии. Исходными данными служат: химический состав мономинеральной фракции, и/или стехиометрическая формула вещества, термодинамические свойства веществ аналогов, например расплавов или твердых растворов.

Объекты исследования

Структуру силикатных расплавов, играющих важную роль в природных и технологических процессах, чаще всего изучают методами колебательной спектроскопии [3-11]. Вследствие трудоемкости проведения полномасштабного эксперимента и зачастую недоступности аналитического исследования расплавов in situ, анализ особенностей изменения структуры расплава, в зависимости от химического состава и температуры, целесообразно проводить методами физико-химического моделирования (ФХМ) [12–15]. Несмотря на весомые результаты, полученные в области изучения минеральных систем в широком интервале температур и давлений [1, 2, 16], методы ФХМ имеют ряд существенных ограничений, заключающихся главным образом в недостатке и несогласованности термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Различия в способах обработки результатов калориметрии Na, K, Li привели к тому, что термодинамические свойства их силикатов в справочниках [17-19] существенно различаются, однако надежный критерий выбора достоверной величины не был разработан [20]. Исходные данные, на основе которых были сконструированы формуляры термодинамических свойств K₂SiO₃ и K₂Si₂O₅ в конденсированном состоянии, получены из [19]. В работе [17] опубликованы экспериментальные и расчетные термодинамические данные для Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅, Na₂SiO₃, Na₂Si₂O₅. Поскольку согласованной базы термодинамических данных, необходимых для создания корректной физико-химической модели силикатных расплавов, не существует, энергии Гиббса именно этих соединений были взяты в качестве исходных данных для разработки метода расчета термодинамических свойств [14, 21].

Состав и структура глинистых минералов содержат информацию о геологических и геохимических процессах. Однако детальное изучение кристаллохимических свойств глинистых минералов сдерживается определенными трудностями, связанными с их сложной структурой и большим числом изоморфных примесей [22]. Тем не менее, возможности предлагаемого способа расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ по химическому составу были проверены на твердых растворах слоистых алюмосиликатов (монтмориллонитов и хлоритов). В данном случае следует учитывать, что общий химический состав мономинеральной фракции существенно отличается от состава стехиометрического минерала, поэтому расчеты как термодинамических свойств, так и не известной ранее стехиометрической формулы связанны с отдельной задачей - согласованием списка миналов твердого раствора, требующей однозначного решения.

Методы исследования

Возможны два различных подхода к расчетам термодинамики сложных химических соединений. Первый применяется, когда имеются прямые аналоги или известна стехиометрия оцениваемых веществ. Второй — когда стехиометрия неизвестна и есть только набор потенциальных миналов, из которых данный минерал состоит. Таким образом, задача ставится как двухуровневая: вначале на основе модели твердого раствора оценивается формула минерала, а затем его термодинамические свойства.

Рассмотрим подробно первый подход. В критическом анализе данных по термодинамическим свойствам большое значение имеет оценка их погрешности, т. к. иногда авторы завышают точность проведенных измерений [20]. В настоящей работе были использованы данные из справочников [17–19], а также ряда других работ [23]. Для оценки термодинамических свойств соединений, не изученных экспериментально, использовался регрессионный анализ на основе классического аддитивного метода Неймана–Коппа:

$$F(\mathbf{A}_{k}\mathbf{B}_{l}) = kF(\mathbf{A}) + lF(\mathbf{B}), \tag{1}$$

где F — произвольный термодинамический или термохимический потенциал; А и В — структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества; k и l — количество структурных единиц.

Для определения термодинамических потенциалов простых структурных единиц в уравнении (1), составляется регрессионная матрица веществ с известными термодинамическими свойствами. Уравнение множественной регрессии, устанавливающее зависимость между известными величинами термодинамических (термохимических) потенциалов и структурой веществ, имеет вид:

$$y_i = \sum_{i=1}^{m} b_j x_{ij},$$
 (2)

где y_i – *i*-е зависимое значение известного потенциала (известная численная величина исследуемого термодинамического свойства *i*-го базового вещества); b_j – коэффициенты множественной регрессии; x_{ij} – независимые параметры известного потенциала (количество *i*-й структурной единицы); $i=\overline{1,n}$ – количество строк <u>базо</u>вой матрицы (количество базовых веществ); $j=\overline{1,m}$ – количество структурных единицы).

Единственное решение системы (2) не может быть выбрано на основании только математических критериев, таких как коэффициент корреляции, среднеквадратичное отклонение и т. п. Необходимо введение дополнительных термодинамических ограничений, обусловленных свойствами базовых компонентов. В [20] показано, что для термодинамических потенциалов (например, стандартной энтропии) изоструктурных соединений величины b_j составляющих компонентов имеют ярко выраженную зависимость от молекулярной массы этих компонентов. Такая особенность позволяет выбрать единственное решение системы (2).

Для термохимических потенциалов (например, энтальпии образования из простых веществ) зависимость величины b_i от молекулярной массы структурных составляющих обычно не проявляется. Поскольку в качестве структурных единиц A и B нами выбраны оксид кремния и оксиды щелочных металлов, величину b_i можно представить в виде:

$$b_i = b_i(Str) + b_i(Ex), \tag{3}$$

где $b_j(Str)$ – величина исследуемого термодинамического или термохимического потенциала структурной составляющей x_{ij} как индивидуального вещества (в соответствующем фазовом состоянии); $b_j(Ex)$ – избыточная функция структурной составляющей x_{ij} при образовании соединения с термодинамическим или термохимическим потенциалом y_j .

Наши исследования закономерностей изменения энтальпии образования из простых веществ в рядах боратов, алюминатов, фторалюминатов, арсенатов щелочных металлов, а также алюминатов и арсенатов щелочноземельных металлов показали, что ярко выраженную зависимость от молекулярной массы однотипных структурных единиц имеют их избыточные функции. Таким образом, анализ (3) позволяет выбрать единственное решение (2) для термохимических потенциалов.

Поскольку согласование термодинамических величин следует выполнять на основе представительного количества изоструктурных веществ, расчеты проводились одновременно для силикатов калия, лития и натрия. Тогда система принимает вид:

$$y_i = b_1 x_{\text{SiO}_2} + b_2 x_{\text{Li}_2\text{O}} + b_3 x_{\text{Na}_2\text{O}} + b_4 x_{\text{K}_2\text{O}}.$$
 (4)

В программном комплексе «Селектор» [1] для расчета фазового состава систем, температура плавления которых ниже температуры плавления чистых компонентов, предусмотрено раздельное описание твердого, жидкого и газообразного состояния индивидуальных веществ, аналогичное применяемому в [17]. Принципы экстраполяции термодинамических функций от температуры плавления к отсчетной температуре (298,15 К) для веществ жидком состоянии описаны в [24].

Второй подход основан на следующих допущениях. В случае, когда для расчета термодинамических свойств используется «модель» твердого раствора, на первом этапе в качестве химического состава задается стехиометрическая формула минерала, для которого известен химический состав и определена энтальпия образования $\Delta H_{1298.15}$. Главным достоинством этого подхода является то обстоятельство, что в список миналов твердого раствора это соединение не включается. Полученное решение сопоставляется с «эталонным» решением. При получении удовлетворительного результата задается общий химический состав данной минеральной фракции. Затем расчеты повторяются и снова сопоставляются с «эталоном». В результате расчетов определяется не только сводная энергия, энтальпия, энтропия минерала, но и его стехиометрическая формула. Следует учитывать, что элементы, не входящие в стехиометрическую формулу, но присутствующие в химическом составе, могут быть свидетельством существования других фаз.

Расчет термодинамических свойств смешаннослойных алюмосиликатов выполнен на основе результатов экспериментального термохимического изучения монтмориллонитов из Таганского месторождения и из кальдеры Узон (Камчатка), опубликованных в статье [25]. В качестве исходных данных использовались как составы мономинеральных фракций (табл. 1), так и стехиометрические формулы минералов.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) мономинеральных фаз монтмориллонитов

Table 1.	Chemical	composition	(mass	%)	of	monomineral
	phases of	montmorillor	nites			

Окислы Oxides	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ
Таганский Tagansky	52,89	19,81	-	3,87	0,74	1,83	0,03	20,79	100
Камчатка Kamchatka	50,24	18,11	1,78	7,11	1,93	0,02	0,39	20,38	100
Таганский Tagansky	$Na_{0,3}Ca_{0,1}(Mg_{0,4}AI_{1,6})[Si_{3,9}AI_{0,1}O_{10}](OH)_2$								
Камчатка Kamchatka	$K_{0,1}C_{a0,2}Mg_{0,8}AI_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$								

Из исходного химического состава удалены элементы, не присутствующие в стехиометрических формулах монтмориллонитов (стронций, барий, марганец).

Результаты

Расчет термодинамических свойств с помощью регрессионного анализа

С помощью регрессионного анализа уравнения (4) установлена зависимость стандартной энтропии силикатов лития, натрия и калия от состава:

$$S^{\circ}(xMe_{2}O \cdot xSiO_{2}; \kappa; 298,15 \text{ K}) =$$

= 43,153x(SiO_{2}) + 38,366x(Li_{2}O) +
+73,796x(Na_{2}O) +
+103,426x(K_{2}O) Дж · K⁻¹ · моль⁻¹. (5)

Отклонение вычисленных величин стандартной энтропии от литературных данных для некоторых силикатов объясняется завышением точности измерений и результатов их обработки авторами экспериментальных работ. Так, низкотемпературная калориметрия силикатов натрия [26] получена для интервала температур 53...298 К, её экстраполяция к абсолютному нулю температуры выполнена графически. Ошибка расчета стандартной энтропии на основе такой экстраполяции в [26] оценена в ±2,5 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ для орто- и дисиликата натрия и ±1,3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹для метасиликата натрия. Обработка тех же измерений авторами [17] для орто- и дисиликата натрия дает величину ошибки ±4,2 Дж·К⁻¹·моль⁻¹; для метасиликата натрия обработка не проводилась. Нами было показано [20], что при экстраполяции измерений теплоемкости [26] вероятная величина ошибки вычисления стандартной энтропии составляет для метасиликата натрия $\pm 3,73~\mbox{ Дж}\cdot\mbox{K}^{-1}\cdot\mbox{моль}^{-1}$, для дисиликата натрия $\pm 6,55~\mbox{ Дж}\cdot\mbox{K}^{-1}\cdot\mbox{моль}^{-1}$, для ортосиликата натрия $\pm 7,65~\mbox{ Дж}\cdot\mbox{K}^{-1}\cdot\mbox{моль}^{-1}$. С учетом этих данных результаты согласования и оценки стандартной энтропии силикатов щелочных металлов по (5) можно считать достоверными.

Зависимость стандартной энтальпии образования из простых веществ силикатов лития, натрия и калия от состава выражается формулой (6).

$$\Delta_{f} H^{\circ}(x \operatorname{Me}_{2} \operatorname{O} \cdot x \operatorname{SiO}_{2}; \kappa; 298, 15 \ \mathrm{K}) =$$

$$= -919,788 x(\operatorname{SiO}_{2}) - 720,705 x(\operatorname{Li}_{2} \operatorname{O}) - -625,385 x(\operatorname{Na}_{2} \operatorname{O}) - -650,962 x(\operatorname{K}_{2} \operatorname{O}) \ \kappa \mathrm{Д} \times \mathrm{MOJ} \mathrm{M}^{-1}.$$
(6)

Избыточные функции вкладов в (6) оксидов щелочных металлов, кДж·моль⁻¹: $b_{\text{Li}_{20}}(Ex) = -122,825$; $b_{\text{Na}_{20}}(Ex) = -122,825$; $b_{\text{K}_{20}}(Ex) = -122,825$. Вследствие строгой зависимости величины избыточных функций от молекулярной массы структурных составляющих отклонения вычисленных величин стандартной энтальпии образования от литературных данных не возникает. Следовательно, результаты оценки стандартной энтальпии образования силикатов щелочных металлов по (6) достоверны.

Полученные зависимости термодинамических свойств от типа структурных единиц позволили согласовать различающиеся величины термодинамических и термохимических потенциалов, а также оценить теплоты и температуры плавления не исследовавшихся ранее силикатов щелочных металлов методами, предложенными в [20]. Результаты приведены на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Зависимость стандартной энтропии щелочных силикатов от молекулярной массы (сплошная линия – расчетные, маркеры – литературные данные)

Fig. 1. Dependence of standard entropy of alkali silicates on molecular weight (solid line – calculated, markers – literature data)

Как видно, расчетные тренды для стандартной энтропии силикатов лития, натрия и калия имеют ярко выраженный прямолинейный характер. Полученные величины сопоставимы с литературными данными. Для метасиликата калия расчеты и данные из литературы практически совпадают (146,6 и 146,2 кДж/моль К, соответственно), а для пиросиликата натрия (203,3 кДж/моль и 215,9 кДж/моль, соответственно) наблюдается относительная погрешность около 5,8 %. На рис. 2 показана зависимость для энтальпии образования, которая имеет обратную зависимость от величины молекулярной массы. При сопоставлении расчетных и литературных данных наблюдается удовлетворительный результат – во всех случаях отклонение не превышает 3,7 %.





Fig. 2. Dependence of standard enthalpy of formation on molecular weight for alkaline silicates (solid line – calculated, markers – literature data)

Расчет термодинамических свойств с помощью модели твердых растворов

В данном разделе представлены результаты определения стехиометрии и термодинамических свойств наиболее распространенных представителей глинистых минералов – монтмориллонитов. Структура монтмориллонита состоит из трехэтажных пакетов (слоев), в которых два внешних слоя представляют собой псевдогексагональную сетку SiO_4 -тетраэдров, внутри которых расположен гиббситовый октаэдрический слой. Соотношение образующих пакеты тетраэдрических и октаэдрических сеток равно 2:1. В структуре монтмориллонита эти трехэтажные пакеты разделяются межслоевыми промежутками, заполненными молекулами воды и обменными катионами типа M^+ , M^{++} (в природных образцах обычны Na, K, Ca, Mg).

Опубликовано большое количество работ, посвященных изучению состава, структуры и различных свойств природных и модифицированных монтмориллонитов [27]. Однако вследствие высокой дисперсности монтмориллонита экспериментальные результаты изучения его термодинамических свойств ограничены. Поэтому данные по химическому составу мономинеральной фракции и энтальпии образования монтмориллонитов, приведенные в статье [25], мы использовали как тест для проверки точности разработанного нами метода расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств слоистых силикатов. Предлагаемый способ позволяет при помощи модели твердых растворов определять термодинамические свойства минералов с помощью метода минимизации свободной энергии, реализованного в универсальном программном комплексе (ПК) «Селектор» [2].

Основная цель данной работы – это подбор списка миналов для твердого раствора монтмориллонитов, представляющих собой набор условных стехиометрических единиц, которые позволяют с удовлетворительной точностью описывать химический состав, а следовательно, вычислять сводную стехиометрическую формулу этого минерала. Поскольку все миналы твердого раствора имеют индивидуальные термодинамические свойства, по величине их вклада в сводную стехиометрическую формулу минерала возможно вычисление её собственных термодинамических функций.

С целью проверки возможности решения поставленной задачи на первом этапе в качестве химического состава задается стехиометрическая формула минерала, для которого известен химический состав и определена энтальпия образования. В список миналов твердого раствора данная формула не включается. Полученное решение сопоставляется с данными, приведенными в статье, и в случае удовлетворительного результата задается химический состав мономинеральной фракции. Определяется не только стехиометрическая формула и энтальпия минерала, как это сделано в статье [25], но также свободная энергия Гиббса и энтропия минерала.

Рассчитанные для Таганского монтмориллонита стехиометрическая формула и энтальпия образования имеют значения, близкие к приведенным в статье [25]. Величина $\Delta H_{f^{298,15}}$, рассчитанная по химическому составу, имеет меньшее отклонение от исходной, однако стехиометрическая формула минерала несколько отличается (табл. 2). Следовательно, химический состав мономинеральной фракции содержит примеси, не относящиеся к структуре монтмориллонита, в основном это кремний и алюминий. Тем не менее для данного минерала твердый раствор не нуждается в корректировке. В результате для таганского монтморилонита (Na_{0.268}Ca_{0.06}Mg_{0.227}Al_{1.75}Si_{3.97}O₁₀(OH)₂) определены следующие термодинамические параметры $\Delta H_{t298.15}$ – 5684459 Дж/моль, $\Delta G_{f298,15}$ - 5342027 Дж/моль, S 364,308 Дж/К.

Особенности состава камчатского монтмориллонита обусловили то, что даже в случае использования стехиометрической формулы, предложенной Огородовой, удовлетворительной сходимости величин энтальпии достичь не удается. Дело в том, что в химическом составе присутствуют окислы натрия, марганца, титана, бария стронция, которые отсутствуют в стехиометрической формуле камчатского монтмориллонита (табл. 1, 2). Вероятно, что для заданной стехиометрии в заданном нами твердом растворе нет подходящих кальциевых миналов. В том случае, когда расчет выполнялся по химическому составу, отклонения в рас-

считанной величине энтальпии минимальны 3615 Дж/моль. Однако стехиометрическая формула отличается значительно (табл. 2). Дело в том, что в исходном химическом составе количество элементов примесей велико, поэтому реальное соотношение основных структурных элементов искажено. Наиболее верным решением будет пересчет исходного химического состава на 100 % после удаления примесей магния, бария, стронция и т. д.

По общему химическому составу получена следующая стехиометрическая формула минерала $K_{0,04}Na_{0,003}Ca_{0,16}Mg_{0,44}Al_{1,69}Fe_{0,1}Si_{3,984}O_{10}(OH)_2$ и определены термодинамические параметры: $\Delta G_{/298,15}$ =-5416181 Дж/моль, S=507,489 Дж/К.

Таблица 2. Сравнение расчетных данных с исходными расчетами [25]

Table 2.	Comparison	of	calculated	data	with	initial	calcula-
	tions [25]						

Данные Data	Формула Formula	∆ _f H° (298 K) (J/mol)					
Таганский монтмориллонит /Tagansky montmorillonite							
Исходные Initial	Na _{0,3} Ca _{0,1} Mg _{0,4} Al _{1,7} Si _{3,9} O ₁₀ (OH) ₂	-5677600					
Расчетные Calculated (1)	$Na_{0,3}Ca_{0,1}Mg_{0,4}Al_{1,7}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$	-5731269					
Расчетные Calculated (2)	$Na_{0,27}Ca_{0,06}Mg_{0,23}AI_{1,75}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5684459					
Камчатский монтмориллонит /Kamchatsky montmorillonite							
Исходные Data	$K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,8}AI_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$	-5719000					
Расчетные Calculated (1)	тные $K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,83}AI_{1,66}Fe_{0,1}Si_{3,84}O_{10}(OH)_2$ ted (1)						
Расчетные Calculated (2)	$K_{0,04}Na_{0,003}Ca_{0,16}Mg_{0,44}AI_{1,69}Fe_{0,1}Si_{3,984}O_{10}(OH)_2$	-5715385					

Примечание: Расчетные (1) – по стехиометрической формуле (по миналам); Расчетные (2) – по общему химическому составу (по окислам).

Note: Calculated (1) - by stoichiometric formula (by minals); Calculated (2) - by general chemical composition (by oxides).

Заключение

Предложены уравнения регрессии, позволяющие рассчитывать термодинамические характеристики силикатов. Абсолютная погрешность расчета методом регрессионного анализа стандартных энтропий и энтальпий образования силикатов лития, натрия и калия не превысила 5,8 %. Предлагаемый способ расчета стехиометрической формулы и энтальпии образования методом минимизации свободной энергии позволяет получать значения, сопоставимые с полученными другими методами, например методом расплавной калориметрии растворения или расчета величины стандартных энтальпий их образования из элементов. Однако в отличие от других методов возможно получение согласованных величин энтропии и энергии Гиббса. Полученные результаты свидетельствуют о том, что химические составы мономинеральных фракций неидеальны. Поэтому, если стехиометрический состав минерала известен заранее, а его термодинамические свойства не известны, удобнее выполнять расчет не по списку миналов, а по окислам, как это сделано в [25], но если формула не известна, следует действовать методом последующих приближений: выполнять расчет равновесного состава системы, используя метод минимизации тер-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming / I.K. Karpov, K.V. Chudnenko, V.A. Bychinskii, D.A. Kulik, O.V. Avchenko // Geochemistry International. 2001. V. 39. № 11. P. 1108-1119.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое издание «Гео», 2010. – 287 с.
- Mysen B.O., Frantz J.D. Raman-spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures -Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature-range 25–1475 °C // Chemical Geology. - 1992. - V. 96. - № 3-4. - P. 321-332.
- Koroleva O.N. The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy // Spectroscopy Letters. – 2017. – V. 50. – № 5. – P. 257–264.
- Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts // Russian Metallurgy (Metally). - 2011. - V. 2011. - № 8. - P. 719-722.
- Direct and indirect evidence for free oxygen (O₂) in MO-silicate glasses and melts (M=Mg, Ca, Pb) / H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Sawyer, R.A. Secco // American Mineralogist. - 2015. - V. 100. - № 11-12. - P. 2566-2578.
- Le Losq C., Mysen B.O., Cody G.D. Water and magmas: insights about the water solution mechanisms in alkali silicate melts from infrared, Raman, and ²⁸Si solid-state NMR spectroscopies // Progress in Earth and Planetary Science. - 2015. - V. 2. - № 1. -P. 1-16.
- Charles Le L., George D.C., Bjorn O.M. Complex IR spectra of OH groups in silicate glasses: Implications for the use of the 4500 cm⁻¹IR peak as a marker of OH groups concentration // American Mineralogist. - 2015. - V. 100. - № 4. - P. 945-950.
- Celia D., Bjorn O.M. The effect of H₂O on F and Cl solubility and solution mechanisms of in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature // American Mineralogist. - 2015. -V. 100. - № 2-3. - P. 633-643.
- New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach / W.J. Zhang, W.C. Wang, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – V. 475. – P. 108–115.
- 11. Thermal and structural analysis of germanate glass and thin films co-doped with silver nanoparticles and rare earth ions with insights from visible and Raman spectroscopy / E.A. Carvalho, A.M. Freitas, G.H. Silva, M.J.V. Bell, L.R.P. Kassab, V. Anjos // Vibrational Spectroscopy. - 2016. - V. 87. - P. 143-148.
- Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. – М.: Наука, 2000. – 363 с.
- Bykov V.N., Koroleva O.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts // Geochemistry International. - 2010. - V. 48. -№ 11. - P. 1128-1130.

модинамических потенциалов, после каждого расчета корректировать химический состав, удаляя как примеси, так и избыточные компоненты.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-35-60045 и № 18-05-00079), а также гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-5863.2016.5).

- Koroleva O.N., Tupitsyn A.A., Bychinskyi V.A. Physicochemical model of sodium silicate melts and thermodynamics of Qⁿ-species // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 716. – P. 490–496.
- 15. Physicochemical model as a method for calculating and making consistent thermodynamic properties of structural units in alkali silicate melts / O.N. Koroleva, V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, M.V. Shtenberg, V.A. Krenev, S.V. Fomichev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2015. - V. 60. - № 9. - P. 1104-1109.
- Models of solid solutions for calculation of the mineral composition of Lake Baikal bottom sediments: A new approach to paleoclimatic reconstructions / A.V. Oshchepkova, M.I. Kuzmin, V.A. Bychinski, E.P. Solotchina, K.V. Chudnenko // Doklady Earth Sciences. 2015. V. 461. № 2. P. 364-367.
- JANAF thermochemical tables. 3 ed. / Ed. by M.W. Chase. -Washington: National Institute of Standards and Technology, 1985. - V. 14. - 926 p.
- Термические константы веществ: справочник. 2 изд. / Сост. В.П. Глушко. – М.: ВИНИТИ, 1981. – Т. 10. – Ч. 2. – 441 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. З изд. / сост. Л.В. Гурвич. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. – 623 с.
- 20. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов / А.А. Тупицын, А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский, Н.А. Корчевин. Иркутск: Иркутский государственный университет, 2009. 303 с.
- Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization / V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, O.N. Koroleva, K.V. Chudnenko, S.V. Fomichev, V.A Krenev. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2013. - V. 58. - № 7. - P. 824-829.
- Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. – СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2014. – 133 с.
- Бабушкин В.И., Мчедлов-Петросян О.П., Матвеев Г.М. Термодинамика силикатов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 351 с.
- Extrapolation of thermodynamic functions in calculation of phase equilibria by the Gibbs energy minimization method / V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, K.V. Chudnenko, A.V. Mukhetdinova, S.V. Fomichev, V.A. Krenev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2013. - V. 58. - № 10. - P. 1197-1202.
- 25. Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л.П. Огородова, И.А. Киселева, Л.В. Мельчакова, М.Ф. Вигасина, В.В. Крупская // Геохимия. – 2013. – № 6. – С. 541–551.
- 26. Kelley K.K. The specific heats at low temperatures of crystalline ortho-, meta-, and disilicates of sodium // Journal of the American Chemical Society. 1939. V. 61. № 2. P. 471-473.
- 27. Минералы. Справочник / сост. Ф.В. Чухров. М.: Наука, 1992. Т. 4. Вып. 1. 598 с.

Поступила 08.12.2017 г.

Информация об авторах

Бычинский В.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Королева О.Н., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института минералогии УрО РАН.

Ощепкова А.В., младший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Штенберг М.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института минералогии УрО РАН.

UDC 544.3

METHODS OF DETERMINING THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTANCES FOR STUDYING NATURAL AND TECHNOLOGICAL PROCESSES BY THE PHYSICAL-CHEMICAL MODELING METHODS

Valery A. Bychinsky¹, val@igc.irk.ru

Olga N. Koroleva^{2,3},

olgankoroleva@gmail.com

Anastasiya V. Oshchepkova¹,

oshepkova-anasta@mail.ru

Mikhail V. Shtenberg²,

shtenberg@mineralogy.ru

- ¹ Institute of Geochemistry SB RAS,1A, Favorsky street, Irkutsk, 664033, Russia.
- ² Institute of mineralogy UrB RAS, Ilmeny Reserve, Miass, 456317, Russia.
- ³ South Ural State University, branch in Miass, 37, Kalinin street, Miass, 456304, Russia.

The authors have developed the method of calculation of thermodynamic properties of natural and artificial minerals, which is an effective complement of labor-intensive and high-cost experimental studies. This method makes it possible to calculate with sufficient accuracy the chemical composition of stoichiometric formulas, enthalpy, Gibbs energy, entropy and heat capacity values of previously unexplored compounds. These parameters are necessary to determine the conditions of formation of these components and possible ways of further use in technological processes.

The aim of the research is to compare the capabilities and features of applying the calculation methods of thermodynamic properties using regression analysis and minimization of free energy on the example of alkaline silicates and clay minerals and to compare the obtained values with the experimental data.

The methods: two basic methods for determining thermodynamic properties of compounds: regression analysis based on the classical additive Neumann–Kopp method, and calculation by minimizing free energy using the model of ideal solid solution (program complex «Selector»).

The results. The authors have calculated thermodynamic properties using regression analysis. The paper demonstrates a good correspondence of the experimental data, based on the literary sources, and calculation of the values of enthalpy and entropy of formation for alkaline silicates. The calculation of thermodynamic properties by minimizing free energy and the model of ideal solid solutions of mixed-layer aluminosilicates allowed determining the summary stoichiometric formula, Gibbs energy, enthalpy of formation and entropy of montmorillonites and chlorites by chemical composition. The obtained values are comparable with the results of melt calorimetry of dissolution and reference data in accuracy. The results showed that the chemical composition of monomineral fractions is not ideal. Therefore, if the mineral formula is known in advance, the calculation of thermodynamic properties by minimizing the thermodynamic potentials is more convenient to perform on the stoichiometric formula, correcting the list of minals of the solid solution.

Key words:

Alkaline silicates, mixed-layer aluminosilicates, regression analysis, physico-chemical modeling, solid solutions model.

The research was supported by the RFBR grants (no. 16-35-60045, 18-05-00079), as well as the grant of the President of the Russian Federation for State support of young Russian scholars (MK-5863.2016.5).

REFERENCES

- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Bychinskii V.A., Kulik D.A., Avchenko O.V. Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming. *Geochemistry International*, 2001, vol. 39, no. 11, pp. 1108–1119.
- Chudnenko K.V. Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniya [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Geo Publ., 2010. 287 p.
- Mysen B.O., Frantz J.D. Raman-spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures – Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ bi-

nary compositions in the temperature-range 25-1475 °C. Chemical Geology, 1992, vol. 96, no. 3-4, pp. 321-332.

- 4. Koroleva O.N. The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 2017, vol. 50, no. 5, pp. 257–264.
- Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011, vol. 2011, no. 8, pp. 719–722.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Henderson G.S., Sawyer R., Secco R.A. Direct and indirect evidence for free oxygen (O₂) in MOsilicate glasses and melts (M=Mg, Ca, Pb). *American Mineralogist*, 2015, vol. 100, no. 11–12, pp. 2566–2578.

- Le Losq C., Mysen B.O., Cody G.D. Water and magmas: insights about the water solution mechanisms in alkali silicate melts from infrared, Raman, and ²⁹Si solid-state NMR spectroscopies. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2015, vol. 2, no. 1, pp. 1–16.
 Charles Le L., George D.C., Bjorn O.M. Complex IR spectra of OH
- Charles Le L., George D.C., Bjorn O.M. Complex IR spectra of OH groups in silicate glasses: Implications for the use of the 4500 cm1 IR peak as a marker of OH groups concentration. *American Mineralogist*, 2015, vol. 100, no. 4, pp. 945–950.
- Celia D., Bjorn O.M. The effect of H₂O on F and Cl solubility and solution mechanisms of in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 2015, vol. 100, no. 2–3, pp. 633–643.
- Zhang W.J., Wang W.C., Zhang Q.Y., Jiang Z.H. New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 475, pp. 108–115.
- 11. Carvalho E.A., Freitas A.M., Silva G.H., Bell M.J.V., Kassab L.R.P., Anjos V. Thermal and structural analysis of germanate glass and thin films co-doped with silver nanoparticles and rare earth ions with insights from visible and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, vol. 87, pp. 143–148.
- Ariskin A.A., Barmina G.S. Modelirovanie fazovykh ravnovesiy pri kristallizatsii bazaltovykh magm [Simulation of phase equilibria at the crystallization of basaltic magmas]. Moscow, Nauka Publ., 2000, 363 p.
- Bykov V.N., Koroleva O.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts. *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, no. 11, pp. 1128–1130.
- Koroleva O.N., Tupitsyn A.A., Bychinskyi V.A. Physicochemical model of sodium silicate melts and thermodynamics of Qⁿ-species. Advanced Materials Research, 2013, vol. 716, pp. 490–496.
- Koroleva O.N., Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Shtenberg M.V., Krenev V.A., Fomichev S.V. Physicochemical model as a method for calculating and making consistent thermodynamic properties of structural units in alkali silicate melts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 9, pp. 1104–1109.
- Oshchepkova A.V., Kuzmin M.I., Bychinski V.A., Solotchina E.P., Chudnenko K.V. Models of solid solutions for calculation of the mineral composition of Lake Baikal bottom sediments: A new approach to paleoclimatic reconstructions. *Doklady Earth Sciences*, 2015, vol. 461, no. 2, pp. 364–367.
- JANAF thermochemical tables. 3 ed. Ed. by M.W. Chase. Washington, National Institute of Standards and Technology, 1985. Vol. 14, 926 p.

- Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik [Thermal constants of substances: Reference book]. Ed. by V.P. Glushko. Moscow, VINITI Publ., 1981. Vol. 10, P. 2, 441 p.
- Termodinamicheskie svoystva individualnykh veshchestv: spravochnik [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book]. Ed. by L.V. Gurvich. Moscow, Nauka Publ., 1982. Vol. 4, B. 1, 623 p.
- Tupitsyn A.A., Mukhetdinova A.V., Bychinskiy V.A. Podgotovka termodinamicheskikh svoystv individualnykh veshchestv k fizikokhimicheskomu modelirovaniyu vysokotemperaturnykh tekhnologicheskikh protsessov [Preparation of thermodynamic properties of individual substances by physico-chemical modeling of hightemperature technological processes]. Irkutsk, Irkutsk state University Publ., 2009. 303 p.
- Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Koroleva O.N., Chudnenko K.V., Fomichev S.V., Krenev V.A. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 7, pp. 824–829.
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Struktura, izomorfizm, formuly, klassifikatsiya mineralov [Structure, isomorphism, formulas and classification of minerals]. St. Petersburg, St. Petersburg University Press, 2014. 133 p.
- Babushkin V.I., Mchedlov-Petrosyan O.P., Matveev G.M. Termodinamika silikatov [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Izdatelstvo literatury po stroitelstvu, 1972. 351 p.
- Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Chudnenko K.V., Mukhetdinova A.V., Fomichev S.V., Krenev V.A. Extrapolation of thermodynamic functions in calculation of phase equilibria by the Gibbs energy minimization method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1197–1202.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V., Krupskaya V.V., Vigasina M.F. Thermochemical study of natural montmorillonite. *Geochemistry International*, 2013, vol. 51, no. 6, pp. 484-494.
- Kelley K.K. The specific heats at low temperatures of crystalline ortho-, meta-, and disilicates of sodium. *Journal of the American Chemical Society*, 1939, vol. 61, no. 2, pp. 471–473.
- Mineraly. Spravochnik [Minerals. Reference book]. Ed. by F.V. Chukhrov. Moscow. Nauka Publ., 1992. Vol. 4, Iss. 1, 598 p.

Received: 8 December 2017.

Information about the authors

Valery A. Bychinsky, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Geochemistry SB RAS.

Olga N. Koroleva, Cand. Sc., senior researcher, Institute of mineralogy UrB RAS; associate professor, South Ural State University, branch in Miass.

Anastasiya V. Oshchepkova, junior researcher, Institute of Geochemistry SB RAS.

Mikhail V. Shtenberg, Cand. Sc., researcher, Institute of mineralogy UrB RAS.