

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.362

СВЯЗЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ
СО СРЕДНИМ АТОМНЫМ ВЕСОМ

Г. И. Петрунин

(кафедра физики Земли)

В настоящее время, когда экспериментально исследованы тепловые свойства большого числа минералов, встает вопрос о нахождении корреляционных соотношений между теплофизическими характеристиками и другими физико-химическими параметрами вещества, отражающими его внутреннюю структуру, химический состав и т. д. Наиболее важные из них — плотность, молекулярный вес, кристаллографическая система, тип химического соединения или связи, энергия решетки и скорость упругих волн.

Установление таких корреляционных зависимостей на основе анализа и обработки опытных данных, с одной стороны, способствует развитию теоретических представлений о теплоемкости и процессах переноса тепла в минералах, а с другой — дает простой и удобный путь расчета соответствующих параметров по известному химическому составу, плотности и другим легко определяемым характеристикам.

В настоящей работе устанавливается эмпирическая связь между удельной теплоемкостью порообразующих минералов и их средним атомным весом.

Качественные предпосылки наличия такой связи вытекают непосредственно из существования в классической термодинамике закона Дюлонга и Пти, согласно которому атомная теплоемкость твердых тел (теплоемкость N осцилляторов, где N — число Авогадро) постоянна и равна ~ 6 кал/г-ат-град. При обычных температурах этот закон справедлив почти для всех химических элементов и, следовательно, удельная теплоемкость (на грамм) — обратно пропорциональна атомному весу. При переходе к соединениям элементов мы имеем дело с молярной теплоемкостью, которая уже не подчиняется закону Дюлонга и Пти, и в этом случае используется понятие среднего атомного веса \bar{M} , равномолекулярному, деленному на число атомов в формульной единице. Такой средний грамм-атом любого вещества, согласно закону Авогадро, должен содержать одинаковое число частиц-осцилляторов, чем и достигается определенная эквивалентность теплоемкости среднего грамм-атома соединения с атомной теплоемкостью элементов. Тогда произведение $c_p \bar{M}$, где c_p — массовая или удельная теплоемкость при постоянном давлении, будет представлять собой не что иное, как средне-атомную теплоемкость вещества. Она эквивалентна молярной теплоемкости, деленной на число атомов в молекуле.

Обратимся к анализу экспериментального материала. Рис. 1 и таблица иллюстрируют значения c_p и ее зависимость от среднего атомного веса \bar{M} для различных химических соединений: металлы, окислы, сульфаты, карбонаты и силикаты при температуре 300 К (для построения сглаженных кривых использовались данные по теплоемкостям минералов из [1, 2]).

Удельная и средне-атомная теплоемкость породообразующих минералов

Минерал	M	c _p кал/г·град	с _p ^M кал/ср. г. ат.·град	Минерал	M	c _p кал/г·град	с _p ^M кал/ср. г. ат.·град
Альбит	20,2	0,187	3,76	Лейцит	21,18	0,185	3,92
Амфибол	20,1	0,194	3,91	Магнезит	16,86	0,214	3,61
Ангидрид	22,68	0,175	3,97	Микроклин	21,4	0,170	3,64
Андалузит	20,3	0,179	3,70	Муллит	20,29	0,187	3,79
Анортит	21,4	0,178	3,80	Оливин	21,0	0,184	3,86
Арагонит	20,0	0,189	3,78	Олигоклаз	20,6	0,189	3,89
Барит	38,9	0,110	4,00	Ортоклаз	21,4	0,174	3,73
Брусит	11,67	0,315	3,68	Ортоклаз (стекло)	21,4	0,179	3,84
Витерит	39,5	0,103	4,00	Пироксен	20,1	0,195	3,92
Воластонит	23,2	0,175	4,07	Пироп	20,46	0,174	3,56
Геленит	21,09	0,179	3,77	Родохрозит	23,0	0,169	3,89
Гипс	14,3	0,241	3,45	Сидерит	23,2	0,169	3,92
Диопсид	21,7	0,173	3,75	Силлиманит	20,3	0,187	3,80
Доломит	18,0	0,208	3,74	Сфен	24,51	0,169	4,14
Жадеит	20,22	0,189	3,82	Тальк	18,06	0,200	3,61
Кальцит	20,0	0,195	3,92	Цинкозит	26,9	0,140	3,88
Клинозистатит	20,1	0,188	3,78	Циркон	30,5	0,128	3,90
Кварц	20,03	0,175	3,55	Фаялит	29,12	0,156	4,53
Корунд	20,4	0,185	3,78	Форстерит	20,1	0,199	4,00
Лабрадор	20,7	0,189	3,91	Фторфлогопит	21,07	0,194	4,09

Основные выводы, которые можно сделать из рассмотрения этого материала, сводятся к следующему.

1. Для данного класса минералов удельная теплоемкость c_p обратно пропорциональна среднему атомному весу, а средне-атомная теплоемкость — постоянная величина.

2. Средне-атомная теплоемкость уменьшается по мере усложнения соединения (увеличения числа атомов в молекуле). Это равносильно уменьшению c_p при неизменном M .

3. Теплоемкость кварца SiO_2 и корунда Al_2O_3 аномальна по отношению к группе окислов и совпадает с теплоемкостью алюмосиликатных соединений.

4. Для большинства минералов, слагающих породы коры и верхней мантии, удельная теплоемкость при 300 К — постоянная величина, равная 0,18 кал/г·град с точностью 5—7%.

5. Для расчета удельной теплоемкости минералов, как следует из рис. 1, можно воспользоваться следующей приближенной формулой: $c_p = A/M$, где A — постоянная, равная 6,10 для металлов; 5,15 — для окислов кубической симметрии; 4,60 — для окислов некубической симметрии; 3,95 — для сульфатов и карбонатов и 3,75 — для силикатов. При этом значение c_p получается в калориях на грамм-градус.

В принципе эти эмпирические закономерности не противоречат современным представлениям о механизме решеточной теплоемкости, согласно которым атомная или средне-атомная теплоемкость твердых тел тем выше (при одинаковой температуре), чем ниже характеристическая температура (T_D). Наиболее высокой T_D обладают сложные алюмосиликатные соединения. Кроме того, известно, что T_D для данного класса минералов изменяется не особенно сильно; так, для большинства металлов она находится в пределах 200—400 К, для окислов — 600—400 К, для сложных алюмосиликатных соединений — 600—900 К [3].

Согласно теории Дебая это означает, что атомные или средне-атомные теплоемкости веществ в пределах данного класса также приблизительно одинаковы при одинаковой температуре, а следовательно, удельная теплоемкость будет обратно пропорциональна среднему атомному весу \bar{M} , поскольку число осцилляторов (атомов на грамм) уменьшается по тому же закону.

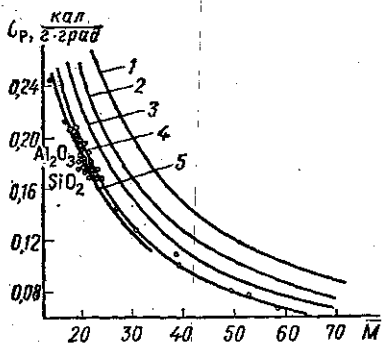


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости веществ от среднего атомного веса \bar{M} (1 — металлы, 2 — окислы (кубическая симметрия), 3 — окислы (некубическая симметрия), 4 — карбонаты и сульфаты, 5 — алюмосиликаты). $c_p \bar{M} = 6,10 \pm 0,20$ (1); $5,15 \pm 0,25$ (2); $4,60 \pm 0,25$ (3); $3,95 \pm 0,20$ (4) и $3,75 \pm 0,15$ (5) кал/ср.г-ат.град

Подробный анализ температурной зависимости c_p минералов,

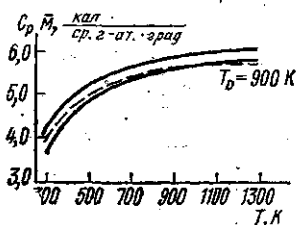


Рис. 2. Температурная зависимость среднеатомной теплоемкости алюмосиликатов

представлена одной кривой с отклонением, не превышающим 5—7% от среднего значения (область между кривыми на рис. 2). Такая ситуация позволяет непосредственно оценить удельную теплоемкость вещества Земли в коре и мантии на различных глубинах, поскольку, по современным данным, вариации для \bar{M} в этих слоях заключены в пределах 20—22, т. е. \bar{M} практически не меняется. Пунктирная кривая на рис. 2 — функция Дебая, соответствующая характеристической температуре 900 К, — нанесена для оценки степени соответствия поведения теплоемкости породообразующих минералов приближению Дебая. Можно считать, что в области средних температур $300 < T < 800$ К дебаевское приближение выполняется хорошо.

Таким образом, четко прослеживающаяся корреляция между средним атомным весом и удельной теплоемкостью может оказаться весьма полезной как для понимания механизма решеточной теплоемкости сложных минеральных соединений, так и для практического применения при решении задач физики Земли, и в частности геотермии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1974. [2] Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978, 167 с. [3] Физическая акустика. Под ред. У. Мэсона. М.: Мир, 1968, т. III, ч. Б. Динамика решетки. с. 54—55, 84—85, 106—112.