

С. Б. БРАНДТ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В РАВНОВЕСНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЯХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 VII 1973)

В докладе на 24-й сессии Международного геологического конгресса, посвященном изотопным отношениям кислорода, водорода, углерода и кремния в земных и лунных породах и минералах, проф. С. Эпштейн⁽¹⁾ отметил, что наблюдается тенденция к «утяжелению» (по изотопному составу) элементов по мере увеличения концентрации этих элементов в соответствующих минеральных фазах и системах (рис. 1). Это не единичное указание. В последнее время в литературе появляются сообщения об аналогичных концентрационных зависимостях изотопного состава.

Еще в своей ранней работе⁽²⁾, посвященной изменениям изотопного состава кислорода в фациях регионального метаморфизма, Гарлик и Эпштейн пришли к выводу, что никакой корреляции между изотопным составом кислорода в пробе и фациальной принадлежностью не существует. Обнаружено, что по способности концентрировать O^{18} можно образовать ряд парагенетично-равновесных минералов, причем наиболее «тяжелый» кислород находится в кварце, а наиболее «легкий» — в магнетите. «Разгон» изотопов $\Delta O^{18} = \delta O_{\text{max}}^{18} - \delta O_{\text{min}}^{18}$ зависит от глубины метаморфизма. Для высокотемпературных фаций он минимальен, а для низкотемпературных — максимальен.

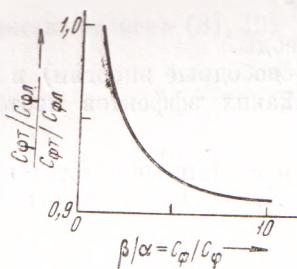


Рис. 1. График, рассчитанный по (4). Элемент тем «тяжелее» (т. е. тем больше в нем тяжелого изотопа), чем выше его концентрация в минерале или породе



Рис. 2. Ряд парагенетично-равновесных минералов-концентраторов тяжелого изотопа кислорода и содержание кислорода в них

Если сопоставить этот ряд концентраторов тяжелого изотопа со «стехиометрическим» содержанием кислорода, то получится также монотонно-возрастающая функция (рис. 2), снова подтверждающая основную закономерность. Аналогичную зависимость для δC^{13} можно вывести из сопоставлений метеоритного и земного вещества⁽³⁾. То же намечается и для стабильных изотопов калия в парагенетично-равновесном сочетании диопсид — скаполит — паргасит по⁽⁴⁾.

Приведенные примеры оправдывают предположение о действии некоей универсальной геохимической закономерности. Насколько нам известно, опубликованные ранее теории фракционирования изотопов (5, 6) относятся к атомарным, молекулярным и газообразным изотопным веществам. Специфика минеральных парагенезисов (твердофазовых равновесий) не отражена в них. Поэтому рассмотрим вопрос в терминах традиционного для петрологии термодинамического подхода.

Пусть в фазах Φ и φ содержатся тяжелый T и легкий L изотопы таким образом, что имеет место обменная реакция



В силу известного условия для геохимического равновесия двух существующих минералов

$$\sum_i \mu_i v_i = 0$$

(μ_i — химический потенциал, v_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента) потребуем равенства химических потенциалов тяжелого и легкого изотопов в фазах Φ и φ .

Приимая $\mu_{ik} = g_{ik} + RT \ln C_{ik}$, имеем

$$\begin{aligned} \alpha(g_{\Phi_T} + RT \ln C_{\Phi_T}) &= \beta(g_{\varphi_T} + RT \ln C_{\varphi_T}), \\ \alpha(g_{\Phi_L} + RT \ln C_{\Phi_L}) &= \beta(g_{\varphi_L} + RT \ln C_{\varphi_L}). \end{aligned}$$

Эти выражения легко преобразуются к виду

$$\frac{\exp [\alpha(g_{\Phi_T} - g_{\Phi_L})/RT]}{\exp [\beta(g_{\varphi_T} - g_{\varphi_L})/RT]} = \frac{(C_{\varphi_T}/C_{\varphi_L})^\beta}{(C_{\Phi_T}/C_{\Phi_L})^\alpha}. \quad (2)$$

В показателях степеней левой части (2) стоят разности термодинамических потенциалов (свободных энергий) чистых моноизотопов T и L в фазах Φ и φ . Предположим, что эти разности положительны в твердых телах (ниже будет дано строгое доказательство):

$$g_{\Phi_T} - g_{\Phi_L} > 0, \quad g_{\varphi_T} - g_{\varphi_L} > 0. \quad (3)$$

Тогда из (2) следуют все необходимые нам выводы.

1. Если термодинамические потенциалы (свободные энергии) в фазах одинаковы: $g_{\Phi_T} = g_{\Phi_L}$; $g_{\varphi_T} = g_{\varphi_L}$, то $k=1$ и никаких изотопных эффектов фракционирования не происходит.

2. По мере повышения температуры $k \rightarrow 1$ и изотопные эффекты фракционирования исчезают. Это было показано Х. Сакаи (7) для изотопов серы в газово-жидких фазах.

3. Преобразуем теперь (2) к виду

$$\frac{C_{\varphi_T}}{C_{\varphi_L}} = \frac{[(C_{\Phi_T}/C_{\Phi_L})^\beta \exp(g_{\Phi_T} - g_{\Phi_L})/RT]^{1/\beta}}{\exp[(g_{\varphi_T} - g_{\varphi_L})/RT]} \quad (4)$$

и учтем, что для реакции (1) имеет место соотношение

$$C_{\varphi} = C_{\Phi} \cdot \alpha / \beta. \quad (5)$$

Будем увеличивать β . Тогда в силу (4) $C_{\varphi_T}/C_{\varphi_L}$ будет уменьшаться относительно C_{Φ_T}/C_{Φ_L} . Это и требовалось доказать: в фазе с большей концентрацией (Φ) будет накапливаться более тяжелый изотоп.

График, рассчитанный на основании (4), приведен на рис. 1.

Таким образом, элементарное соотношение (2) позволило наметить важнейшие изотопно-геохимические закономерности. Переходим теперь к доказательству условия (3), что термодинамические потенциалы моноизотопов в фазах должны расти с массой изотопа. Заметим, что для газов, в силу известных соотношений (8)

$$\mu_T - \mu_\pi = -\frac{3}{2}RT \ln(m_T/m_\pi), \quad \frac{\partial \mu}{\partial m} = -\frac{3}{2}RT/m,$$

по-видимому, имеет место как раз обратное. Однако при нашем выводе необходимо учитывать специфику твердого тела. По определению имеем для приращения термодинамического потенциала

$$dg = c_p dT + T dc_p - T dS - S dT.$$

Нас интересует знак dg при изменении массы изотопа при постоянной температуре:

$$dg(m)_{T=\text{const}} = T(dc_p - dS). \quad (6)$$

Дальнейшее доказательство можно вести только после раскрытия природы dc_p и dS .

Поскольку все существенные геохимические процессы происходят при температурах в несколько сот градусов, воспользуемся более простой формулой Эйнштейна для теплоемкости твердого тела:

$$c_p = \frac{\partial H}{\partial T} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \quad (7)$$

(обозначения общеупотребительны). В силу соотношения между круговой частотой осцилляторов ω и характеристической температурой θ

$$\hbar\omega = \hbar \cdot 2\pi (\alpha/m)^{1/2} = k\theta \quad (8)$$

выражение (7) можно переписать в виде

$$c_p = 3Rz^2 e^z / (e^z - 1)^2, \quad z = \theta/T. \quad (9)$$

Принимая согласно (8), (9)

$$dc_p = \frac{\partial c_p}{\partial m} dm = \frac{\partial c_p}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial m} dm; \\ dS = \frac{\partial S}{\partial m} dm, \quad \frac{\partial z}{\partial \theta} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial m} = -\pi \frac{\hbar}{k} \left(\frac{\alpha^{1/2}}{m} \right)^{3/2}, \quad (10)$$

можно записать (6) окончательно как

$$dg(m)_{T=\text{const}} = T \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial m} \left(\frac{\partial c_p}{\partial z} - \frac{\partial S}{\partial z} \right) dm. \quad (11)$$

Зайдемся определением знака выражения в скобках. Из (9) получаем

$$\frac{\partial c_p}{\partial z} = 3R \frac{ze^z}{(e^z - 1)^3} [e^z(2-z) - (2-z)]. \quad (12)$$

При весьма малых z ($z = \theta/T \ll 1$)

$$\frac{\partial c_p}{\partial z} \sim -6 \frac{R}{z} \quad (13)$$

(см. также ⁽⁹⁾). Для определения $\partial S / \partial z$ воспользуемся тем фактом, что интеграл

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = 3R \int_z^\infty z^2 \frac{e^z}{(e^z - 1)^2} \frac{dz}{z}$$

согласно теореме Нернста сходится. Тогда

$$S = S(\infty) - 3R \int_z^\infty \frac{z^2 e^z}{(e^z - 1)^2} \frac{dz}{z}. \quad (14)$$

Для интересующей нас области малых z

$$S \sim S(\infty) - 3R \int_z^\infty \frac{e^z}{z} dz = S(\infty) - 3R \operatorname{Ei}(z).$$

Вместе с (10) применим еще одно упрощение: $e^z \sim 1$ при $z \ll 1$. Тогда

$$S \sim S(\infty) - 3R \ln z, \quad (15)$$

а

$$\partial S / \partial z = -3R/z. \quad (16)$$

Подставим (16) и (13) в скобку формулы (11):

$$(\partial c / \partial z - \partial S / \partial z) = -3R/z. \quad (17)$$

Эта величина существенно отрицательна. Однако согласно (10) также существенно отрицательно. Таким образом, величина

$$dg(m) \underset{T=\text{const}}{>} 0$$

существенно положительна, что и требовалось доказать.

Условия (3) для минералов должны выполняться и формулу (2) можно считать обоснованной. Предлагаемое доказательство в пределах принятых ограничений ($\theta/T \ll 1$ или температуры $T > 200 - 250^\circ \text{K}$, что обычно бывает для геохимических процессов) строго. Используемый аппарат естественнее и теснее, чем вычисления, основанные на суммах состояний, примыкает к общепринятой ныне термодинамической трактовке геологических процессов. Изотопное «утяжеление» элементов с ростом их концентрации можно считать термодинамической необходимостью.

Институт земной коры
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
12 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Epstein, H. P. Taylor, The Isotopic Compositions of O, Si, H and C in Lunar Samples. Read at the 24th Intern. Geol. Congr., Montreal, 1972. ² D. Garlick, S. Epstein, Geochim. et cosmochim. acta, 31, 2 (1967). ³ Э. М. Галимов, Геохимия стабильных изотопов углерода, М., 1968. ⁴ А. В. Перминов, С. В. Брандт, Естественное фракционирование изотопов калия. В кн.: Ежегодник – 1969 СибГЕОХИ, Иркутск, 1970. ⁵ М. Н. Гайсинский, Ядерная химия и ее приложения, ИЛ, 1961. ⁶ С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, 1956. ⁷ H. Sakai, Geochim. et cosmochim. acta, 12 № 1-2 (1957). ⁸ Л. Д. Ландад, Е. М. Лившиц, Теоретическая физика, ч. 5 Статистическая физика, «Наука», 1964. ⁹ Э. Ферми, Термодинамика, Харьков, 1967