

О. Л. КУСКОВ, член-корреспондент АН СССР Н. И. ХИТАРОВ

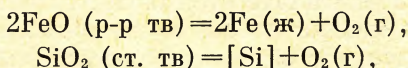
ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

В предыдущих работах (^{1, 2}) был рассмотрен ряд окислительно-восстановительных реакций в системе $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Si}-\text{O}_2$ и рассчитаны фугитивности кислорода для условий мантии Земли. Эти данные показали возможность восстановления стишовита до металлического кремния, а использование квазихимической теории растворов и данных по ударному сжатию привело к заключению о растворении восстановившегося кремния в жидком Fe или никелистом Fe на ранней стадии эволюции Земли (после ее образования из протопланетного облака, но до стекания железа в ядро).

Масса современного земного ядра составляет примерно треть от массы Земли, и, следовательно, фугитивность кислорода в мантии Земли и любой другой планеты, обладающей железным ядром, должна была (до стекания железа в ядро) контролироваться буферными равновесиями $\text{Fe}-\text{FeO}$ (в твердом растворе окислов) или $\text{Fe}-\text{силикаты Fe и Mg}$.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы на основании рассчитанных данных по фугитивностям газов провести расчеты тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций и оценить в последующем их вклад в общий тепловой баланс Земли.

Рассмотрим реакции типа



где FeO (p-р тв) — твердый раствор магнезиевюстита (принимался идеальным, что в первом приближении достаточно обосновано (³⁻⁶)); SiO_2 (ст. тв) — стишовит, $[\text{Si}]$ — раствор кремния в жидком железе при $X_{\text{Si}} = 0,2$ (11,2 вес. % Si); растворимостью газов в жидком железе пренебрегали вследствие раскисления кремнием, при концентрации которого 3–6 вес. % содержание кислорода составляет $3-4 \cdot 10^{-3} \%$ (⁷).

Расчет тепловых эффектов проводился по уравнению

$$[\partial \ln f_i / \partial (1/T)]_P = -(\Delta H)_P / R.$$

При условии, что $\Delta C_P = 0$, интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$\lg f_{i,T_2}^P - \lg f_{i,T_1}^P = \frac{(\Delta H)_P}{2,303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],$$

которое позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при любом давлении по известным значениям фугитивности газа при этом давлении.

Расчеты тепловых эффектов реакций проведены для недифференцированной Земли на ранней стадии ее эволюции. По геофизическим расчетам, давление в центре должно было составлять примерно 2140 кбар (⁸); значения ΔH_T^P рассчитаны в интервале 200–2140 кбар и 1500–4000° K (табл. 1).

Расчеты показывают, что с ростом давления тепловой эффект реакции восстановления меняет знак с эндотермического на экзотермический, причем чем больше величина давления, тем большее количество тепла выделяется при восстановлении.

Подобная инверсия знака теплового эффекта является следствием зависимости фугитивности газа от P и T . Ранее ⁽²⁾ было показано, что для равновесия $2\text{FeO (p-p тв.)} = 2\text{Fe (ж)} + \text{O}_2$ фугитивность кислорода при повышении давления до $\sim 500\text{--}600$ кбар увеличивается с ростом температуры; выше этого предела давлений наблюдается обратная зависимость: f_{O_2} с повышением температуры уменьшается. Отсюда вытекает, что в ниж-

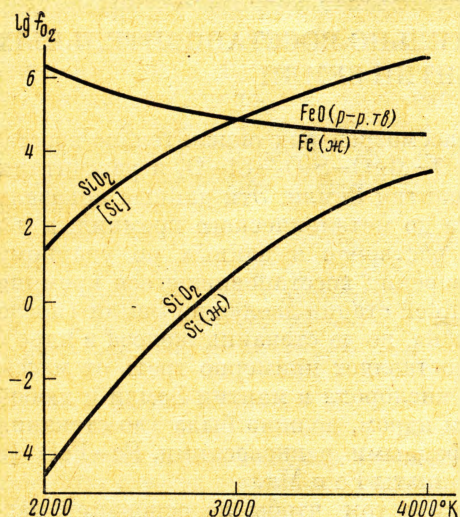


Рис. 1. Зависимость фугитивности кислорода от температуры при 600 кбар

тепловых эффектов и в результате восстановительных процессов, имевших или имеющих место в мантии Земли, ее центральная часть и глубинные слои могли разогреваться, что обусловлено восстановлением значительных масс FeO в магнезиевюстите и стишовита * до железа и кремния. Наряду

ней мантии Земли на глубинах порядка 1200 км могла существовать некоторая зона, характеризующаяся постоянством фугитивности кислорода, т. е. при разогреве планеты f_{O_2} , контролируемая буферным равновесием Fe--FeO , оставалась практически неизменной в широком интервале температур (рис. 1). Аналогичный характер в поведении f_{O_2} , $f_{\text{H}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}}$, $f_{\text{CO}}/f_{\text{CO}_2}$ наблюдается и для других реакций ^(2, 9).

Таким образом, из настоящих расчетов вытекает, что при некотором давлении (разном для разных реакций) тепловой эффект реакции становится равным нулю, а при более высоких давлениях процесс восстановления сопровождается не поглощением, а выделением

тепла. Отсюда, вероятно, можно сделать следующий вывод. Вследствие подобной инверсии знака

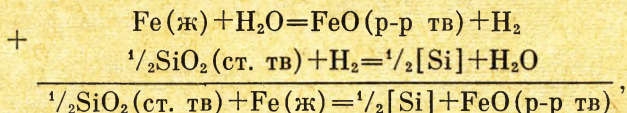
Таблица 1

Расчеты тепловых эффектов ($\Delta H_{1500\text{--}4000}^\circ$, ккал/моль)
окислительно-восстановительных реакций

Реакция	Давление (кбар)										
	0,001	200	400	600	800	1000	1200	1400	1700	2000	2140
$2\text{FeO (p-p тв.)} = 2\text{Fe (ж)} + \text{O}_2$	132,0	81,3	34,5	-10,5	-52,4	-92,5	-131,4	-167,8	-220,6	-269,1	-292,1
$\text{FeO (p-p тв.)} + \text{H}_2 = \text{Fe (ж)} + \text{H}_2\text{O}$	5,86	-19,5	-42,9	-65,4	-86,3	-106,4	-125,8	-144,0	-170,5	-194,9	-206,2
$\text{FeO (p-p тв.)} + \text{CO} = \text{Fe (ж)} + \text{CO}_2$	0,53	-24,8	-48,2	-70,7	-91,6	-111,7	-131,1	-149,4	-175,7	-200,4	-211,7
$\text{SiO}_2 \text{ (ст. тв.)} = [\text{Si}] + \text{O}_2$	196,5	166,0	130,2	93,8	60,0	26,1	-7,1	-40,4	-89,3	-137,4	-159,0
$\frac{1}{2} \text{SiO}_2 \text{ (ст. тв.)} + \text{H}_2 = \frac{1}{2} [\text{Si}] + \text{H}_2\text{O}$	38,0	23,0	4,6	-13,0	-30,2	-47,2	-64,0	-80,5	-105,0	-129,0	-139,6
$\frac{1}{2} \text{SiO}_2 \text{ (ст. тв.)} + \text{CO} = \frac{1}{2} [\text{Si}] + \text{CO}_2$	32,9	17,6	-0,7	-18,3	-35,7	-52,5	-69,0	-85,6	-110,2	-134,1	-145,0
$\frac{1}{2} \text{SiO}_2 \text{ (ст. тв.)} + \text{Fe (ж)} = \frac{1}{2} [\text{Si}] + \text{FeO (p-p тв.)}$	33,2	42,5	47,5	52,4	55,0	59,2	62,0	63,5	65,5	66,0	66,6

* По нашим представлениям, восстановление стишовита до кремния происходит в более поздние стадии эволюции Земли, а именно после выделения внутреннего ядра ⁽¹⁰⁾.

с такими процессами протекали и твердофазовые реакции, например



сопровождающиеся поглощением тепла (табл. 1).

Можно полагать поэтому, что в процессе развития Земли одни участки мантии могли испытывать разогрев, а другие — охлаждение. В связи с этим следует признать необходимость учета теплового вклада химических реакций в общий энергетический баланс Земли в процессе ее эволюции.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Л. Кусков, Геохимия, № 12 (1974). ² О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров, Геохимия, № 2 (1975). ³ А. В. Шашкина, Я. И. Герасимов, ЖФХ, т. 27, 399 (1953).
- ⁴ Ю. Н. Курушин, М. Г. Журавлева и др., ДАН, т. 171, 140 (1966). ⁵ Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень и др., Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, 1970, стр. 95. ⁶ W. C. Hahn, A. Maun, Trans. Met. Soc. AIME, v. 224, 416 (1962). ⁷ И. С. Куликов, Раскисление металлов, М., Металлургия, 1975. ⁸ F. Birch, J. Geophys. Res., v. 70, 6217 (1965). ⁹ N. I. Khitarov, O. L. Kuskov, Bull. Soc. franc. mineral. et crystallogr., v. 97, 131 (1974). ¹⁰ О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров, Геохимия, № 3 (1975).