

УДК 536.7:662.74

Термодинамический анализ мрамора Слюдянского месторождения

В.С. Энгельшт¹, В.Ж. Мураталиева²

¹Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР,
Бишкек

²Кыргызский государственный технический университет, Бишкек

E-mail: ven.m.j@gambler.ru

Изучено изменение компонентного состава волластонитового мрамора Слюдянского месторождения при увеличении давления ($p = 0,1-12000$ МПа) и температуры ($T = 300-6000$ К). Раскрыт метаморфизм созревания мрамора. Суть созревания заключается в расплавлении кальцита, захоронении углекислого газа, уплотнении монолита, преобразовании минерального состава при повышении давления до достижения значений исходных компонентов. При достижении давлением значения 12000 МПа воспроизводятся исходные компоненты, завершается созревание мрамора. Термодинамический анализ приоткрывает тайну происхождения мрамора.

Ключевые слова: термодинамический анализ, мрамор, монолит, нагрев, плавление.

Введение

Мрамор, как горная порода, широко используется в строительной индустрии, в обустройстве интерьеров, применяется для облицовки каминов и фонтанов, изготовления столешниц, полов, памятников и т.д. В соответствии с современными представлениями [1] мрамор в природе образовался в результате воздействий высоких давлений, нагрева и плавления кальцита с примесями.

Ядро Земли по оценкам специалистов является расплавом при температуре около 6200 К и давлении 360000 МПа, оно окружено мантией и земной корой. В случае нарушения целостности мантии и коры происходит извержение магмы. При взаимодействии магмы с земной корой происходит преобразование (метаморфизм), в результате которого структура кальцита меняется и он превращается в кристаллическую породу — мрамор.

Несмотря на существование большого количества работ, посвященных этому вопросу, детальная эволюция метаморфизма недостаточно ясна. Впервые теоретически исследуется метаморфическое преобразование мрамора на примере конкретного месторождения — Слюдянского [2]. Изучено изменение компонентного состава волластонитового мрамора при увеличении температуры от 300 до 6000 К в диапазоне давления $p = 0,1-12000$ МПа. Кальцит плавится при температуре $T_{пл} = 1602-1604$ К [3-4] и давлении выше 12,6 МПа, в результате образуется расплавленный монолит. При теплосъеме

Таблица 1

Минеральный состав мрамора Слюдянского месторождения и энтальпии их образования

Минерал	CaCO ₃ — кальцит	CaSiO ₃ — волластонит	CaMgSi ₂ O ₆ — диопсид	SiO ₂ — кварц	Σ
Массовые доли, %	63,55	22,3	9,70	2,95	
Молекулярный вес, кг/ моль	100,0892	116,1642	216,55	60,0848	
Энтальпия образования Δ _f h°, кДж/моль	-1206,601	-1634,940	-3206,20	-910,701	-6958,44
Мольные доли, моль/кг	6,446	1,9489	0,45475	0,49845	-
Энтальпия образования, кДж/кг	-7777,75	-3186,33	-1458,02	-453,94	-12876,04

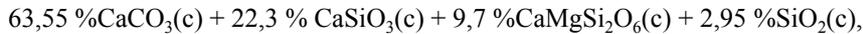
и снижении температуры, в случае, когда $p < 12000$ МПа, происходит разрушение мрамора, тогда как при $p \geq 12000$ МПа разрушения не наблюдается. При предельном давлении $p = 12000$ МПа завершается созревание мрамора, сохраняется монолитность во всем диапазоне температур.

В табл. 1 приведен минеральный состав волластонитового мрамора Слюдянского месторождения [2]. Здесь же указаны энтальпии образования веществ при стандартных условиях и суммарная энтальпия с учетом мольных долей веществ.

Метод исследования

Расчет термодинамических характеристик проводился по универсальной программе TERRA [5]. Программа TERRA основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию о термодинамическом анализе. Программа предназначена для расчета произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями.

Изучается следующий состав:



где (с) — конденсированное состояние. В состав вводится минимальное количество аргона ($\text{Ar} = 10^{-5} \%$) — присутствие газовой компоненты необходимо для программы TERRA. Исходный состав нормируется в программе TERRA на массу (1 кг) и имеет компоненты $\text{CaSiO}_3(\text{c}) = 1,9489$ моль/кг, $\text{CaCO}_3(\text{c}) = 6,446$ моль/кг, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c}) = 0,45475$ моль/кг, $\text{SiO}_2(\text{c}) = 0,49845$ моль/кг.

Вычисляем энтальпию образования сырья (см. табл. 1):

$$I_0 = M_{\text{CaSiO}_3(\text{c})} \cdot \Delta_f h_{\text{CaSiO}_3(\text{c})}^0 + M_{\text{CaCO}_3(\text{c})} \cdot \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{c})} + M_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})} \cdot \Delta_f h_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})} + \\ + M_{\text{SiO}_2(\text{c})} \cdot \Delta_f h_{\text{SiO}_2(\text{c})}^0 = -12876,04 \text{ кДж/кг.}$$

Вводим в программу TERRA энтальпию образования $I_0 = -12876,04$ кДж/кг, и далее последовательно пошагово увеличиваем энтальпию с шагом $\delta(\Delta I) = 80-100$ кДж/кг. Давление задается фиксированным: $p = 0,1-12000$ МПа. Находим температуру и компоненты химической реакции.

Компоненты химической реакции

Согласно заданным условиям, энтальпия монотонно увеличивается, исходный мрамор подвергается термическим воздействиям. Проследим за эволюцией компонентов химических реакций при фиксированных давлениях.

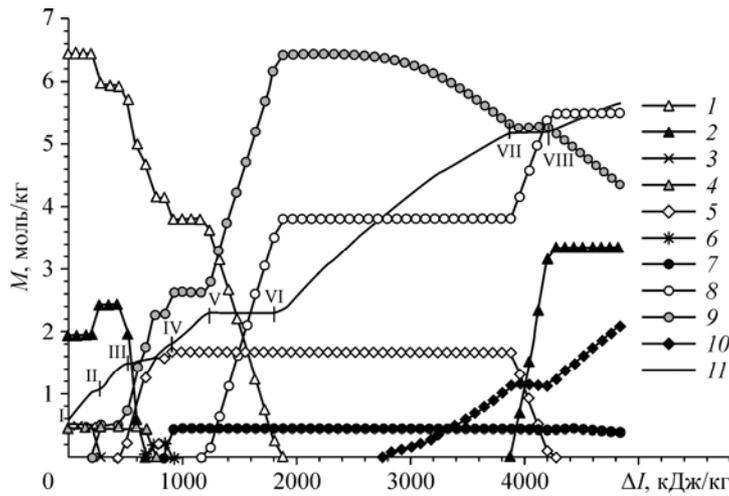


Рис. 1. Компоненты химической реакции при эволюции энтальпии.

$p = 0,1$ МПа; 1 — $\text{CaCO}_3(\text{c})$, 2 — $\text{CaSiO}_3(\text{c})$, 3 — $\text{SiO}_2(\text{c})$, 4 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})$, 5 — $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c})$, 6 — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{c})$, 7 — $\text{MgO}(\text{c})$, 8 — $\text{CaO}(\text{c})$, 9 — CO_2 , 10 — CO , 11 — $T, \text{K}/500$; реперные точки температур: $T = 298,15$ (I), 550,5 (II), 746 (III), 902 (IV), 1155,8 (V–VI), 2598,36 (VII–VIII) К.

1. $p = 0,1$ МПа

Мрамор термически устойчив при температуре от 298,15 до 550,5 К (точки I и II на рис. 1). При температуре $T = 550,5$ К (точка II, рис. 1) выделяется углекислый газ, который сохраняется в порах. При $T = 746$ К (III) образуется ранкинит. При $T = 902$ К (IV) образуется оксид магния. Разлагается кальцит при постоянной температуре $T = 1155,8$ К (участки температур V–VI, рис. 1). При постоянной температуре $T = 2598,36$ К (VII–VIII, рис. 1) осуществляется инконгруэнтное плавление — разложение ранкинита на волластонит и оксид кальция. При теплосъеме от $T = 1155,8$ К (V–VI, рис. 1) до $T = 298,15$ К происходит осыпание мрамора, монолит разрушается.

2. $p = 12,6$ МПа

Мрамор термически устойчив при температуре от 298,15 до 743,5 К (точки I и II, рис. 2). При температуре 743,5 К (II, рис. 2) выделяется углекислый газ, который сохраняется в порах. При $T = 1018$ К (III, рис. 2) образуется ранкинит. При $T = 1082$ К образуется силикат магния. При $T = 1247$ К (IV, рис. 2) образуется оксид магния.

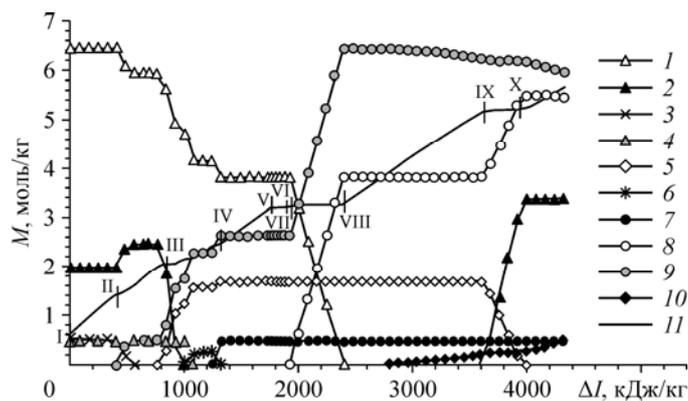


Рис. 2. Компоненты химической реакции при эволюции энтальпии.

$p = 12,6$ МПа; 1 — $\text{CaCO}_3(\text{c})$, 2 — $\text{CaSiO}_3(\text{c})$, 3 — $\text{SiO}_2(\text{c})$, 4 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})$, 5 — $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c})$, 6 — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{c})$, 7 — $\text{MgO}(\text{c})$, 8 — $\text{CaO}(\text{c})$, 9 — CO_2 , 10 — CO , 11 — $T, \text{K}/500$; реперные точки температур: 298,15 (I), 743,5 (II), 1018 (III), 1247 (IV), 1602–1604 (V–VI), 1625,5 (VII–VIII), 2598,36 (IX–X) К.

При температуре $T = 1602\text{--}1604$ К (участки температур V–VI, рис. 2) происходит плавление кальцита. Согласно данным работы [6], температура конгруэнтного плавления кальцита под давлением углекислого газа $p = 100$ МПа составляет 1603 К, удельная теплота плавления $Q_{\text{уд.пл}} = 36$ кДж/моль. Температура плавления, полученная авторами в результате расчетов, составила $T = 1602\text{--}1604$ К, и она не зависит от давления в интервале $p = 12,6\text{--}12000$ МПа. Теплота плавления точно равна теплоте плавления, полученной в работе [6].

Кальцит разлагается при постоянной температуре $T = 1625,5$ К (VII–VIII, рис. 2), идет разрушение монолитности. Температурный диапазон оплавленного монолита $T = 1602\text{--}1625,5$ К. При постоянной температуре $T = 2598,36$ К (IX–X, рис. 2) происходит инконгруэнтное плавление ранкинита. При теплосъеме монолитность сохраняется на участке температур от 1625,5 до 1247 К (VIII–IV, рис. 2). Разрушение мрамора происходит при температуре $T \leq 1247$ К, образуются компоненты в порошкообразном виде.

3. $p = 100$ МПа

Мрамор термически устойчив при температуре от 298,15 до 881 К (точки I и II, рис. 3). При температуре $T = 881$ К (II, рис. 3) выделяется углекислый газ. При $T = 1216$ К (III) образуется ранкинит. Диопсид разлагается при $T = 1295$ К. При $T = 1477$ К (IV, рис. 3) образуется оксид магния. При температуре $T = 1602\text{--}1604$ К (V–VI, рис. 3) происходит плавление кальцита. Кальцит разлагается при постоянной температуре $T = 2193,1$ К (участки температур VII–VIII, рис. 3). Температурный диапазон оплавленного монолита $T = 1602\text{--}2193,1$ К. На участке постоянной температуры $T = 2598,36$ К (IX–X) происходит инконгруэнтное плавление ранкинита. При теплосъеме монолит сохраняется на участке температур от 2193,1 до 1477 К (VII–IV). При $T \leq 1477$ К происходит разрушение мрамора.

4. $p = 12000$ МПа

При температуре от 298,15 до 1602 К (участок температур I–II, рис. 4) мрамор сохраняется в твердом состоянии. При $T = 1602\text{--}1604$ К происходит плавление кальцита (II–III, рис. 4). При $T = 1706,1$ К (IV) выделяется углекислый газ. При $T = 1812\text{--}1814$ К происходит плавление волластонита (V–VI, рис. 4). При $T = 2161$ К (VII) образуется силикат магния, при $T = 2576$ К (VIII) — карбид магния.

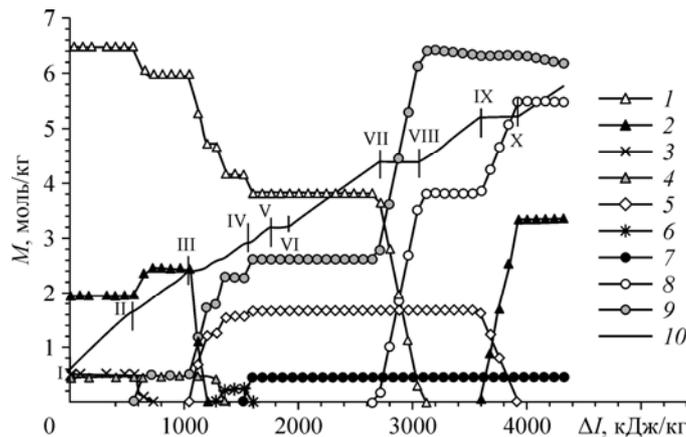


Рис. 3. Компоненты химической реакции при эволюции энтальпии.

$p = 100$ МПа; 1 — $\text{CaCO}_3(\text{c})$, 2 — $\text{CaSiO}_3(\text{c})$, 3 — $\text{SiO}_2(\text{c})$, 4 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})$, 5 — $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c})$, 6 — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{c})$, 7 — $\text{MgO}(\text{c})$, 8 — $\text{CaO}(\text{c})$, 9 — CO_2 , 10 — $T, \text{K}/500$; реперные точки температур: 298,15 (I), 881 (II), 1216 (III), 1477 (IV), 1602–1604 (V–VI), 2193,1 (VII–VIII), 2598,36 (IX–X) К.

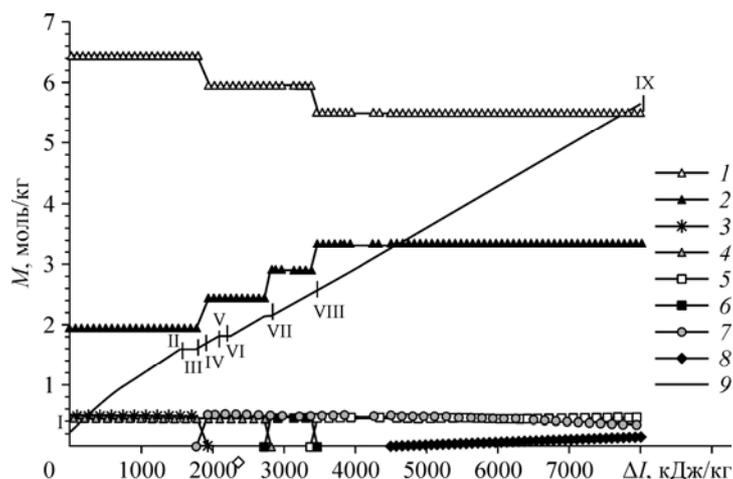


Рис. 4. Компоненты химической реакции при эволюции энтальпии.
 $p = 12000$ МПа; 1 — $\text{CaCO}_3(\text{c})$, 2 — $\text{CaSiO}_3(\text{c})$, 3 — $\text{SiO}_2(\text{c})$, 4 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})$, 5 — $\text{MgCO}_3(\text{c})$, 6 — $\text{MgSiO}_3(\text{c})$,
 7 — CO_2 , 8 — CO , 9 — $T, \text{K}/1000$; реперные точки температур: 298,15 (I), 1602–1604 (II), 1706,1 (III),
 1812–1814 (V–VI), 2161 (VII), 2160 (VIII), 6000 (IX) К.

При повышении температуры от 1602 (II) до 6000 К (IX) монолит сохраняется в расплавленном виде. При теплосъеме от 6000 до 298,15 К разрушение монолитности не происходит. При температуре $T = 1604$ К (III, рис. 4) воспроизводятся исходные компоненты, завершается созревание мрамора. Монолитность сохраняется во всем диапазоне температур.

Монолизация и созревание мрамора

Как было показано выше, при давлении больше 12,6 МПа и температуре $T_{\text{пл}} = 1602\text{--}1604$ К происходит плавление кальцита, образуется монолит. Монолит образуется путем склеивания расплавленного кальцита с другими компонентами. При повышении давления увеличивается термическая устойчивость мрамора от $T = 550$ К при $p = 0,1$ МПа до $T = 1706$ К при $p = 12\,000$ МПа (табл. 2). Возрастает температурный диапазон оплавленного монолита от $T = 1602\text{--}1625$ К при $p = 12,6$ МПа до $T = 1602\text{--}7577$ К при $p = 12000$ МПа.

При теплосъеме происходит разрушение монолита ($p \leq 12000$ МПа). При предельном давлении ($p = 12000$ МПа) завершается созревание мрамора, исходный состав не претерпевает химических превращений. Суть созревания заключается в расплавлении

Таблица 2
 Температурные характеристики мрамора Слюдянского месторождения

p , МПа	Термическая устойчивость мрамора; T , К	Температура плавления $\text{CaCO}_3(\text{c})$; T , К	Температурный диапазон оплавленного монолита; ΔT , К	Температура разложения $\text{CaCO}_3(\text{c})$; T , К
0,1	550,5	–	–	1155,8
10	699,8	–	–	1588,5
12,6	743,5	1602–1604	1602–1625,5	1625,5
100	881,0	1602–1604	1602–2193,1	2193,1
300	980,3	1602–1604	1602–2872,9	2872,9
1000	1135,7	1602–1604	1602–3742,2	3742,2
3000	1305,5	1602–1604	1602–4975,1	4975,1
10 000	1596,3	1602–1604	1602–7134,5	7134,5
12 000	1706,1	1602–1604	1602–7577,0	7577,0

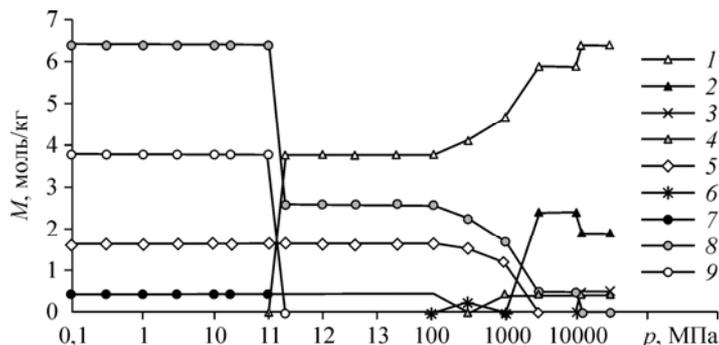


Рис. 5. Компоненты химической реакции при эволюции давления.
 $T = 1603 \text{ K}$; 1 — $\text{CaCO}_3(\text{c})$, 2 — $\text{CaSiO}_3(\text{c})$, 3 — $\text{SiO}_2(\text{c})$, 4 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{c})$,
 5 — $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c})$, 6 — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{c})$, 7 — $\text{MgO}(\text{c})$, 8 — CO_2 , 9 — $\text{CaO}(\text{c})$.

кальцита, преобразовании минерального состава при повышении давления до достижения значений исходных компонентов.

Изучено влияние давления на компонентный состав в точке плавления кальцита ($T_{\text{пл}} = 1603 \text{ K}$) и образования монолита рис. 5. При увеличении давления происходит уплотнение монолита, вытесняется углекислый газ. При предельном значении $p \geq 12000 \text{ МПа}$ воспроизводятся исходные компоненты.

Выводы

1. Развита теория (метод, закономерности, обобщение) термодинамического анализа эволюции температуры и давления мрамора.

2. Раскрыт метаморфизм созревания мрамора. Суть созревания заключается в расплавлении кальцита, захоронении углекислого газа, уплотнении монолита, преобразовании минерального состава при повышении давления до достижения значений исходных компонентов. Для волластонитового мрамора Слюдянского месторождения созревание завершается при давлении $p = 12000 \text{ МПа}$.

3. Показано, что плавление кальцита происходит при давлении $p \geq 12,6 \text{ МПа}$ и температуре $T = 1602\text{--}1604 \text{ K}$. Во всем диапазоне давления ($12,6\text{--}12000 \text{ МПа}$) сохраняется постоянство температуры плавления.

4. При увеличении давления температурный диапазон оплавленного монолита увеличивается от $T = 1602\text{--}1625,5 \text{ K}$ при $p = 12,6$ до $T = 1602\text{--}7577 \text{ K}$ при $p = 12\,000 \text{ МПа}$.

5. При достижении давления $p = 12000 \text{ МПа}$ воспроизводятся исходные компоненты, завершается созревание мрамора.

Список литературы

1. Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. М.: Изд. иностр. лит-ры, 1961. 592 с.
2. Гюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит — уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы, 2003. 144 с.
3. Энгельшт В.С., Мураталиева В.Ж. Термодинамический анализ синтеза и разложения кальцита // Сб. тр. VII Межд. симп. "Горение и плазмохимия". Алматы, 2013. С. 138–141.
4. Энгельшт В.С., Мураталиева В.Ж. Сжигание углекислого газа с известью // Горение и плазмохимия. 2012. Т. 10, № 3. С. 233–239.
5. Трусов Б.Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах: сб. материалов. Т. I // Тр. 3-го Межд. симп. по теорет. и прикл. плазмохимии. Иваново, 2002. С. 217–220.
6. Стасипевич Д.С. Карбонат кальция // Химич. энцикл. М.: Сов. энцикл., 1990. Т. 2. С. 297.

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2014 г.