

ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА В ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РЯДАХ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ТАЛДЫБУЛАК ЛЕВОБЕРЕЖНЫЙ

Чарский В.П.

Институт Геологии НАН Кыргызской Республики, г.Бишкек, Кыргызстан

Ранее имевшие место изобретения и др., касающиеся эволюции морфологии кристаллов пирита в рудных залежах носили в основном эмпирический характер. В статье рассматривается возможность оценивать последовательность изменения морфологии кристаллов пирита с энергетических позиций. Это позволит решать различные прикладные задачи в области поисковой кристалломорфологии и др..

Past inventions, and others concerning the evolution of morphology of pyrite crystals in the ore deposits were mainly empirical. This article discusses the possibility to evaluate the sequence of changes in the morphology of pyrite crystals from the energy point of view. This will allow solving various applied objectives in the area of exploratory crystallography and others.

Ранее выполненные исследования в области поисковой кристалломорфологии [1; 2], подготовили почву для исследования процессов минералообразования с энергетических позиций.

Причину изменения форм кристаллов связывали главным образом с присутствием примесей в растворах. Для решения вопроса, какая форма кристаллов одного и того же минерала обладает большей поверхностной энергией (при $V=\text{const}$), рассмотрим такое понятие как поверхностный потенциал.

Вводимый нами в термодинамику потенциал (поверхностный потенциал), обладает размерностью энергии, изменяется при всех

необратимых процессах и сохраняет минимальное значение при равновесном состоянии.

Именно введение в термодинамику поверхностного потенциала позволило нам обосновать с энергетических позиций последовательность изменения морфологии кристаллов пирита, при едином рудно-метасоматическом процессе, в их термодинамических морфологических рядах в рудных залежах.

Поверхностный потенциал вещества (фазы, грани кристалла), представляет собой частную производную энергии Гиббса по площади поверхности фазы (грани кристалла и др.) при

постоянных значениях определенных параметров системы.

Поверхностный потенциал может быть выражен через частную производную от любого термодинамического потенциала (G, F, U, H), при постоянных значениях соответствующих независимых переменных.

Физический смысл поверхностного потенциала можно видеть из выражения

$$\delta \mathcal{L} = \sum \sigma dC_i \quad (1)$$

т.е. поверхностный потенциал прямо пропорционален работе “ $\delta \mathcal{L}$ ”, затраченной на изменение площади вещества.

Поверхностный потенциал в системе выступает как мера “поверхностной напряженности” аналогично тому, как температура представляет “тепловую напряженность”, а химический потенциал – как мера “химической напряженности” системы.

Условием равновесия изотермо-изобарно-изохимической системы является минимум поверхностной энергии, для чего в гетерогенной системе, в равновесной минеральной ассоциации, должно выполняться условие равенства поверхностной энергии \mathcal{L} по всем минеральным видам, а также равенство поверхностных потенциалов по идентичным граням кристаллов в тех же минеральных видах.

Г. Бенсон, К.Юн [4] отмечали, что существует вносящая путаницу несогласованность в употреблении различными авторами таких терминов, как поверхностная

энергия, поверхностный изохорный потенциал, поверхностное натяжение и поверхностное напряжение и др..

Поверхностный потенциал кристаллов минералов в их термодинамических морфологических рядах характеризуется изменением термодинамических функций U и F, т.е. - $\sigma = \partial U / \partial C = \partial F / \partial C$, и, следовательно, отражает направленность процесса рудообразования и др..

Это положение и является основой построения термодинамических морфологических рядов кристаллов минералов.

Поверхностные потенциалы в термодинамических морфологических рядах пирита хорошо коррелирует с плотностью сеток граней и соответственно с микротвердостью.

С введением в термодинамику понятия “поверхностный потенциал” для кристаллических сред, в таблицу В.А. Жарикова [3] “Основные термодинамические функции”, был добавлен экстенсивный параметр – поверхностный потенциал (таблица 1).

Под термодинамическим потенциалом понимают термодинамическую функцию состояния, имеющая размерность энергии и являющаяся в определенных условиях критерием равновесности и направления процесса в системе. Поверхностный потенциал подпадает под это определение и поэтому отнесен к термодинамическим потенциалам.

Таблица №1

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

ПАРА-МЕТРЫ	ПРОЦЕССЫ						
	Тепловые	Механические	Поверх-Ностные	Химические			
				Для ком-понента “а”	Для ком-понента “в”	Для ком-понента	Для ком-Понента “к”
Экстен-Сивные	S	V	C	m_a	m_b	m_k
Интенсив-Ные	T	P	σ	μ_a	μ_b	μ_k
Уравние-Связи (работы)	$\delta Q = T * \delta S$	$\delta A = P * \delta V$	$\delta \mathcal{L} = \sigma * \delta C$	$\delta W = \mu \delta m$	$\delta W = \mu \delta m$	$\delta W = \mu \delta m$

где :

S – энтропия, T-температура, Q – теплота, V-объем, P – давление, A – механическая работа, C - площадь, σ - поверхностный потенциал, \mathcal{L} - поверхностная энергия, m – масса компонента системы, μ – химический потенциал, W- химическая энергия

Была установлена возможность определять поверхностный потенциал кристаллов пирита (и других минералов) через микротвердость. Ранее микротвердость определялась в несистемных единицах “СИ”, что не соответствовало международным стандартам. Нами эта проблема была решена.

Наиболее перспективный путь для выявления связи между строением, энергетической и механическими свойствами решетки минералов, открываются с возможностью определения поверхностного потенциала через определение микротвердости различных граней кристаллов минералов.

Твердость (Н) находится в прямой связи с поверхностным потенциалом:

$$\sigma = H \cdot h = A / C_6 = 1,854 \cdot P \cdot h / d^2 \text{ (кгс/мм}^2\text{)} \quad (2)$$

где $A = P \cdot h$ – работа, совершаемая алмазной пирамидкой при внедрении в кристалл, P – нагрузка на алмазную пирамидку (Г), C_6 – боковая поверхность алмазной пирамидки, d – диагональ отпечатка (мкм), h – глубина вдавливания алмазной пирамидки (мкм).

Используя соотношение $H = d/7$, преобразуем формулу (2) и получим:

$$\sigma \approx 2,59 \cdot 10^3 \cdot P / d \text{ (н/м) или (Дж/м}^2\text{)} \quad (3)$$

кубический \rightarrow октаэдрический \rightarrow пентагондодекаэдрический (4)

Примечание:

Формула (14) была выведена совместно с профессором КНГУ А.Г. Яхонтовым.

На основании закономерного возрастания поверхностных потенциалов граней кристаллов различной морфологии кристаллов пирита (таблица № 2), формирующиеся в едином руднометасоматическом процессе (РМП) на месторождении Талдыбулак Левобережный (Кыргызстан), был построен термодинамический морфологический ряд кристаллов пирита (4):

Таблица № 2

ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА РАЗНОГО ГАБИТУСА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ТАЛДЫБУЛАК ЛЕВОБЕРЕЖНЫЙ

Грань	σ (Дж/м ²) P=150 Г	d мкм P=150Г	σ (Дж/м ²) P=120Г	d мкм P=120Г	σ (Дж/м ²) P \rightarrow 0	σ^* (Дж/м ²)	S м ² при V \approx 0,068 м ³	\mathcal{L} (Дж) при V \approx 0,068 м ³
100	24,20*10 ³	16,1	21,20*10 ³	14,7	12088	0,817	1	0,817
111	25,40*10 ³	15,33	23,60*10 ³	13,2	17624	1,189	0,952	1,132
210	25,90*10 ³	15,03	24,20*10 ³	12,9	18440	1,244	0,886	1,103

d – диагональ отпечатка алмазной пирамидки, σ – поверхностный потенциал, \mathcal{L} – поверхностная энергия кристаллов пирита, S – площадь поверхности многогранников при $V=0,068\text{м}^3$, σ^* – “истинное” значение поверхностного потенциала.

Если же построить термодинамический морфологический ряд кристаллов пирита на основании роста их поверхностной энергии (5) при $V=\text{const}$ (исходя из таблицы № 2), то получим уже другой морфологический ряд пирита, в отличие от предыдущего морфологического ряда (4) пирита:

кубический \rightarrow пентагондодекаэдрический \rightarrow октаэдрический (5)

Здесь парадокс заключается в том, что отсутствует корреляция между значениями поверхностного потенциала и поверхностной энергии (таблица 2) в термодинамических морфологических рядах (4) и (5) кристаллов пирита. Объясняется это тем, что различные кристаллы пирита, отбирались не строго последовательно в вертикально изменяющейся метасоматической колонне в рудной залежи. А были отобраны, разобчено, весьма удаленных друг от друга рудных залежей. Это произошло из-за малого количества проведенных горных работ на месторождении Талдыбулак Левобережный и его слабой изученности.

В такой ситуации за основу построения термодинамического морфологического ряда кристаллов пирита, должно быть взято изменение их поверхностных потенциалов, а не изменение поверхностной энергии кристаллов пирита при $V=\text{const}$ (таблица 2).

Так как в данном случае только поверхностный потенциал кристаллов пирита отражает направленность процесса рудообразования и др..

Такого рода случаи отсутствия корреляции между поверхностным потенциалом и поверхностной энергии при $V=\text{const}$, в морфологических рядах кристаллов пирита является скорее исключением из правила. Однако это дает нам основание считать, что введение в термодинамику термина “поверхностный потенциал”, аналогично химическому потенциалу, является вполне обоснованным.

Литература:

- 1 Григорьев Д.П., Евзикова Н.З., Зидарова Б., Костов И., Кузнецов С.К., Малеев М., Минев Д.А., Попов В.А., Чесноков Б.В., Шафрановский И.И., Юшкин Н.П. Кристалло-морфологическая эволюция минералов.// Коми филиал АН СССР, Сыктывкар, 1981.
- 2 Евзикова Н.З. . Поисковая кристалломорфология, М., “Недра”, 1984, с. 142
- 3 Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии” Изд-во МГУ, 1976, с. 419
- 4 Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд-во “Высшая школа”, М., 1968., с.-185