

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

თამარ კენჭოშვილი

გრანატის და ოლივინის ჯგუფის მინერალების მაგალითზე, უწყლო
სილიკატური ნაერთების თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენა
სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდით

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი - 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2026 წელი

სამუშაო შესრულებულია: საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი,
ქიმიის დეპარტამენტი

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ასოცირებული პროფესორი - ვლადიმერ გორდელაძე

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება 2026 წლის "-----" ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის აგრარული მეცნიერებებისა და
ქიმიური ტექნოლოგიების ფაკულტეტის სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის
კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის ბიბლიოთეკაში,
მისამართი: 0160, თბილისი, მ.კოსტავას გამზ.№77, ხოლო
ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი: პროფესორი- ეკა ცქიტიშვილი

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალურობა: ქიმიის, გეოლოგიის და რიგი დისციპლინების მრავალი თეორიული და გამოყენებითი ასპექტის განვითარება დაკავშირებულია განსხვავებულ სისტემებში მიმდინარე ქიმიური პროცესების შესწავლასთან. ქიმიური პროფილისა და განსაკუთრებით ახალი მასალებისა და ნაერთების შემუშავებასთან დაკავშირებული დისციპლინების შემთხვევაში, უახლეს წარსულში დომინირებდა მრავალრიცხოვან ექსპერიმენტებზე დაფუძნებული ემპირიული მიდგომა, რაც მნიშვნელოვანი ტექნოლოგიური და მასალათმცოდნეობის პრობლემების გადაჭრისას, შრომის, მასალების, ენერჯისა და დროის გაუმართლებელ ხარჯებს იწვევდა. განსაკუთრებით, იმ შემთხვევებში, როდესაც საჭირო იყო სისტემებზე მაღალ ტემპერატურული ზემოქმედების გათვალისწინება. მაგალითად, გეოლოგიური პროფილის დისციპლინების შემთხვევაში, ემპირიული მიდგომის ცნება, ხშირად ტექნიკურად ძალიან რთულად განსახორციელებელ ექსპერიმენტებს მოითხოვს. კომპლექსურ სისტემებში, ქიმიური ურთიერთქმედების ბუნების შეფასების ერთადერთი მართებული გზა, თერმოდინამიკური ანალიზია.

სხვადასხვა სირთულის ქიმიური სისტემების თერმოდინამიკური ანალიზი, რომელიც მოიცავს არამარტო რამდენიმე ნივთიერებას შორის მიმდინარე რეაქციას, არამედ ასობით ნივთიერებასთან დაკავშირებულ სისტემებს, შესაძლებელს ხდის მრავალ შეკითხვას გასცეს პასუხი. კერძოდ, კონკრეტულ სისტემაში, რომელი ქიმიური რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს სპონტანურად (თავისთავად) მოცემულ პირობებში, ანუ რომელი პროდუქტები შეიძლება წარმოიქმნას მოცემულ პირობებში საწყისი ნივთიერებებისგან; მოხდეს, ქიმიური რეაქციების თავისთავადი მიმდინარეობის ზღვრების განსაზღვრა, რაც გულისხმობს ქიმიური წონასწორობის პარამეტრების დადგენას; ასევე სისტემისთვის მითითებული შედგენილობის მისაღწევად აუცილებელი პირობების განსაზღვრა.

მრავალი ამ და სხვა პრობლემის გადაჭრა შესაძლებელია ნებისმიერი ქიმიური რეაქციის თანმხლები მოვლენების თერმოდინამიკური შეფასებით. სავალდებულო მოთხოვნის შესრულებისას მიღებული შედეგები უნდა

შესაბამებოდეს სისტემაში მიმდინარე შესაძლო პროცესებს, ხარისხობრივად და რაოდენობრივად. ანალიზით მიღებული შედეგების სანდოობა განისაზღვრება იმ ხარისხით, რომლითაც დაკმაყოფილებულია მთელი რიგი მოთხოვნები, რომლებიც დაკავშირებულია სისტემის ყველა, ან ძირითადი კომპონენტის გათვალისწინებასთან, რეალური შესასწავლი სისტემისთვის არჩეული მოდელის ადეკვატურობასთან და ა.შ. ამ მოთხოვნათაგან მთავარია, საწყისი ნივთიერებების თერმოდინამიკური თვისებების სანდოობა, რაც ნებისმიერი თერმოდინამიკური მოდელის საფუძველია. თუ ეს მოდელი დაფუძნებულია ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდზე, მაშინ, მიუხედავად ამ მეთოდის განხორციელების საშუალებებისა, აუცილებელია საწყისი სისტემის (რეაქცია) ნივთიერებების (კომპონენტების) თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, ΔS_{298}° , $C_{p,298}$) ცოდნა. ითვლება, რომ ეს მნიშვნელობები შეიძლება მივიღოთ: – მოცემულ ტემპერატურებზე ბის ექსპერიმენტული შესწავლით; – ჰესის კანონზე დაფუძნებული თერმოქიმიური გამოთვლებით; – გალვანური ელემენტების ე.მ.დ.-ის გაზომვით; – გამოთვლებით ექსპერიმენტულად მიღებული სპექტროსკოპიული მონაცემების საფუძველზე (სტატისტიკური და კვანტური მექანიკის მეთოდები); – პოლიემპირიულ კანონზომიერებზე დაფუძნებული გამოთვლებით, რომლებიც ყველაზე ხშირად გამოიყენება ექსპერიმენტული მონაცემების არარსებობის შემთხვევაში. მონაცემების მიხედვით, ჩამოთვლილი საშუალებებიდან, ყველაზე საიმედო შედეგების მიღება შესაძლებელია ექსპერიმენტალურად კალორიმეტრიული გაზომვების საფუძველზე. ეს უკანასკნელი, შესაბამის პროცესებში შთანთქმის ან გამოთავისუფლებული სითბოს გაზომვით შესაძლებელს ხდის თერმული ეფექტის და სითბოტევადობის დადგენას, რომლის მეშვეობითაც, შესაძლებელია სხვა თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოთვლა.

ამ საშუალებებით მიღებული შედეგები მუდმივად ზრდის ნივთიერებების თერმოდინამიკური თვისებების მონაცემთა ბაზას. მიუხედავად ამისა, არაორგანულ ნივთიერებათა მნიშვნელოვანი რაოდენობა, მათ შორის სილიკატური ნაერთები, რჩება შესაბამისი თერმოდინამიკური მახასიათებლების გარეშე. ამჟამად, ცნობილია ათეულობით მიახლოებითი მეთოდი არაორგანული ნაერთების სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების

მნიშვნელობების გამოსათვლელად, რომელთაგან შემოთავაზებულია რამდენიმე მეთოდები, რომლებიც უზრუნველყოფენ ამ მნიშვნელობების $\pm 3-5\%$ -იან სიზუსტეს, რომლებიც სავსებით მისაღებია პრაქტიკული გამოყენებისთვის. თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენის კიდევ ერთ მნიშვნელოვან მეთოდთა რიცხვს მიეკუთვნება სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი, რომელშიც საშუალებით შესაძლებელია, არსებულ მონაცემთა ბაზებში 7000-მდე ობიექტის თერმოდინამიკურ თვისებათა შერწყმით, განისაზღვროს „თერმოდინამიკურად უცნობი“ ნივთიერებათა სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების სიდიდეები. განსაკუთრებით სილიკატური ნაერთების, რომელთა კლასიფიკაცია სილიკატების თანამედროვე „კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციის“ საშუალებით მოხდა.

სამუშაოს მიზანი და ამოცანები: ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით ჩამოყალიბდა სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი მიზანი. სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდის ანალიზის საფუძველზე გადაილახოს ის სირთულეები, რომლები წარმოიქმნება ამ მეთოდის სარგებლობისას. რათა, სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდმა ჰპოვოს სილიკატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციაში შემავალი ქვეკლასების სილიკატების მაღალი საიმედოობის მქონე სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების სიდიდეების დადგენის მეთოდის სტატუსი. დასახული მიზნის მისაღწევად საჭირო იყო შემდეგი ამოცანების გადაჭრა – ჩვენს ხელთ არსებული სილიკატების და მათ წარმოქმნაში მონაწილე არასილიკატური ნაერთების თერმული კონსტანტების მონაცემთა ბაზების (სტანდარტული ცხრილების) კრიტიკული ანალიზი; – სილიკატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციაში ქვეკლასების სილიკატთა სტრუქტურული მოწყობის გათვალისწინებით პრინციპების ჩამოყალიბება, კონკრეტულ ქვეკლასში შემავალ სილიკატების ჯგუფებად დაყოფის მიზნით; – თერმოდინამიკის წიაღში, თერმოდინამიკური სიდიდეთა შესახებ ინფორმაციის მონაცემთა ბაზებში (სტანდარტულ ცხრილებში), არსებული მონაცემების საიმედოობის ხარისხის დასადგენად საშუალების მოძიება. აღნიშნული ამოცანების გადაწყვეტისათვის საჭირო იყო სილიკატების აღნაგობის კანონზომიერებების, თერმოდინამიკური კანონებისა და სილიკატების სტანდარტული მოლური თერ-

მოდინამიკური პარამეტრების მნიშვნელობების მონაცემთა ბაზების (სტანდარტული ცხრილების) შესახებ ჩვენს ხელთ არსებული ინფორმაციის გამოყენება.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები: მინის წარმოქმნის შესაფასებლად საჭირო თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის შექმნის მიზნით, 2010 წლიდან გამოქვეყნდა რამოდენიმე ნაშრომი, რომლებშიც, შემოთავაზებული იყო მულტიკომპონენტური სისტემებში სილიკატების სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების განსაზღვრის საანგარიშო მეთოდი. შემდგომში, ეს მეთოდი გამოყენებული იყო ხუთკომპონენტური $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სისტემაში მაღალტემპერატურული პროცესების თერმოდინამიკური შეფასებისათვის. ზემოაღნიშნული წყაროების შესაბამისად, სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი შემუშავებულია მყარი კრისტალური სხეულების თეორიისა და პრაქტიკის რიგ სფეროში არსებული ინფორმაციის ანალიზის შედეგად. მათ შორის ძირითადია: -სილიკატების თანამედროვე კრისტალოქიმიური კლასიფიკაცია; -მყარფაზა რეაქციათა თეორია და პრაქტიკა- წარმოდგენები მყარ ამორფულ და კრისტალურ სხეულებში ახლო და შორეულად მოქმედი ბმების შესახებ; -მყარი სხეულების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ადიტიურობის პრინციპები;-მყარი კრისტალური სხეულების თერმული კონსტანტების (სტანდარტულ ცხრილების) მონაცემთა ბაზები.სხვადასხვა წყაროებში არსებული ინფორმაციის საფუძველზე შემოთავაზებულია შემდეგი პოსტულატი: -სილიკატების თითოეული ახალი მდგომარეობა არის, მისი წინა და მომდევნო მდგომარეობათა ელემენტების შერწყმის შედეგი, გამოსახული ენერგეტიკულ ერთეულებში. პოსტულატი შეიძლება შემდეგი ტოლობით გამოისახოს:

$$E_1 + E_2 = E_3 \pm E_4, \quad 1$$

სადაც, E_1 არის, საძიებელ (ახალ) სილიკატზე უფრო ნაკლები სტრუქტურული მოწყობის მქონე სილიკატის ენერგია, E_2 - საძიებელზე უფრო მეტი სტრუქტურული მოწყობის მქონე სილიკატის ენერგია, E_3 - საძიებელი სილიკატის სტრუქტურული მოწყობის ენერგია, E_4 - კი E_1 და E_2 ენერგიების მქონე სილიკატების ურთიერთქმედების შედეგად, გამოყოფილი (შთანთქმული) ენერგია. თუ გავითვალისწინებთ სილიკატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციას განტოლება (1) გარდაიქმნება სილიკატების კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის

სხვადასხვა ქვეკლასის სილიკატისათვის (სილიკატებისათვის) რამდენადმე განსხვავებულს, თუმცა ზემოთ მოხსენებული პრინციპის შესაბამის გამოსახულებად.

– კუნძულოვანი სილიკატებისათვის, განტოლება (1)-ს ექნება შემდეგი სახე:

$$R_1 + R_2 = Pd \pm E_4, \quad 2$$

სადაც, R_1 -რეაგენტი წარმოადგენს ნივთიერებას, რომელსაც არ ახასიათებს სილიკატური მოწყობა, R_2 -ნივთიერება, რომლის სტრუქტურული მოწყობა ხარისხით აღემატება პროდუქტის (Pd) სტრუქტურულ მოწყობას. R_1 შეიძლება იყოს ნებისმიერი ოქსიდი, გარდა SiO_2 -ისა, ან სილიკატური სტრუქტურის არმქონე არაორგანული ნივთიერება. R_2 რეაგენტებს მიეკუთვნებიან ჯგუფური, რგოლური და სილიკატები იზოლირებული ჯგუფებით;

– ჯგუფური სილიკატების შემთხვევაში გამოსახულება (2) რჩება ძალაში. განსხვავება იმაშია, R_1 -ის როლში შეიძლება იყოს კუნძულოვანი სილიკატიც, რომელსაც ნაკლები ხარისხის სტრუქტურული მოწყობა გააჩნია, ვიდრე პროდუქტს – ჯგუფურ ნაერთს;

– რგოლური სილიკატებისათვის R_1 -ის როლში შეიძლება გამოვიდეს ორი რეაგენტი, ხოლო R_2 -ის როლს შეასრულებს Pd -ზე მეტი სტრუქტურული ორგანიზაციის მქონე სილიკატი (ჯაჭვისებრი, ფენოვანი, კარკასული).

ამ ლოგიკით აიგება სილიკატების კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის დანარჩენი ქვეკლასების სილიკატების მიღების მოდელი. აღნიშნულ მოსაზრებებზე დაყრდნობით მყარი უწყლო სილიკატების თერმული კონსტანტების განსაზღვრის საშუალებას, სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდი ეწოდა. სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი ოპერირებს შემდეგი განსაზღვრებებითა და ცნებებით:

– **ეტალონი (E_t)** არის სილიკატების კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის ნებისმიერი ქვეკლასის სილიკატი (სილიკატები), რომელთა თერმული კონსტანტები გამოირჩევა საიმედოობის მაღალი ხარისხით. იგი განტოლება (2)-ში Pd -სიმბოლოთია აღნიშნული, მისი ენერჯის აღსანიშნავად გამოიყენება სიმბოლოები E_{Et} ან A .

– **სტრუქტურული ინგრედიენტი (SI)** წარმოადგენს მარტივ ქიმიურ ნაერთს, რომელიც თითოეული საკვლევი ნივთიერების (სილიკატის) წარმოქმნაში

მონაწილეობს. გამოსახულება (2)–ში იგი შეესაბამება R_1 –ითა და R_2 –ით აღნიშნულ სიმბოლოებს. მისი ენერგიის აღსანიშნავად სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდში E_{SI} – სიმბოლოა გამოყენებული. SI –ის ენერგიების ჯამი (ΣE_{SI}) იდეალურ შემთხვევაში A' –ით აღნიშნება $E_{Et}=A'$ ($\Sigma E_{SI}=E_{Et}=A'$). თუმცა, უმეტეს შემთხვევაში $A/A' \neq 1$.

– **თანაფარდობის კოეფიციენტი** (K_{∞}) არის A/A' ფარდობა, ანუ სილიკატების კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის კონკრეტული ქვეკლასის თითოეული ეტალონის ენერგიის ფარდობა ΣE_{SI} –თან: თუ, საძიებელია გარკვეულ ქვეკლასში რამდენიმე სილიკატი, მაშინ განისაზღვრება თითოეული მათგანის K_{∞} (ΣK_{∞}). –**ნიველირების კოეფიციენტი** (K_6) წარმოადგენს, ΣK_{∞} ფარდობას ეტალონთა რაოდენობასთან ($K_6=\Sigma K_{\infty}/n$).

–**B** არის ნივთიერების სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური თვისების მნიშვნელობა, რომელიც მიღებულია ნიველირების კოეფიციენტის გამრავლებით A' –ზე ($B=K_6 \cdot A'$).

–**ცდომილების მაჩვენებელი** (Δ) წარმოადგენს თითოეული ქვეკლასის ნაერთის ეტალონისა და სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით მიღებული იგივე ნაერთის თერმული კონსტანტების სხვაობას ($\Delta=A-B$). იგი გამოი-სახება ენერგეტიკულ ერთეულებსა ან/და პროცენტებში.

სამეცნიერო სიახლე: სილიკატების სტანდარტული მოლური თერმო-დინამიკური პარამეტრების გაანგარიშებას, გამოთვლის სხვადასხვა მეთოდებისაგან განსხვავებით, ჩვენს მიერ შემოთავაზებულ სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდს რიგი სიახლე(უპირატესობა) გააჩნია. მათ შორის აღსანიშნავია: -სტრუქტურული ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი, სტან-დარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენისას, სილიკატე-ბისა და რიგი არასილიკატების ძირითადად თერმოდინამიკის წიაღში არსებული ინფორმაციით სარგებლობის საშუალებას იძლევა;-სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი, სილიკატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციაში შემავალი ქვეკლასების სილიკატების სტანდარტული მოლური თერმოდინა-მიკური პარამეტრების მნიშვნელობებს დადგენა შესაძლებელია არა ინდივიდუა-ლურად, არამედ ჯგუფურად – სილიკატების ამ თუ იმ ჯგუფისათვის შესაბამისი ნიველირების კოეფიციენტის დადგენით. რაც, ამარტივებს „თერმოდინამიკურად

უცნობი“ სილიკატების სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების მნიშვნელობების გაანგარიშებას.

დებულებების, დასკვნების და პრაქტიკული რეკომენდაციების სარწმუნოება: მიღებული შედეგების სარწმუნოება იმით დასტურდება, რომ სრულ თანხვედრაშია ფუნდამენტალურ, თეორიულ კანონზომიერებებთან.

პრაქტიკული ღირებულება: სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდი შეიძლება გამოყენებული იქნას, არა მხოლოდ, როგორც „თერმოდინამიკურად უცნობი“ სილიკატების პარამეტრების მოპოვების საშუალება, არამედ როგორც სხვა გაანგარიშების მეთოდებით განსაზღვრული თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების სიზუსტისა და სანდოობის მაჩვენებელი. ამასთანავე, შემოთავაზებული მეთოდი წარმოადგენს თერმოდინამიკური თვისებების ბაზების შევსების შესაბამის საშუალებას.

ნაშრომის აპრობაცია: ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია სტუ-ს სტუდენტთა 88-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე, 2024 წ., მოხსენება „სილიციდების ენტროპიის დადგენა სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდით“. სამეცნიერო გამოცემაში გამოქვეყნებული ნაშრომები წარმოადგენს სადისერტაციო თემის ძირითად შინაარსს, რომლის შედეგები მიღებულია დოქტორანტის მიერ.

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა: სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 127 ნაბეჭდ გვერდს. შესავალს, ლიტერატურულ მიმოხილვას, კვლევის შედეგებს, მათ განსჯას და დასკვნებს. ნაშრომს თან ერთვის 32 ცხრილი და 18 ნახაზი. ნაშრომში მითითებულია გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.

კვლევის ძირითადი შედეგები და მათი განსჯა: პრაქტიკული ნაწილი, შემოთავაზებული მეთოდის განსახორციელებლად, თერმული მუდმივების მონაცემთა ბაზების „მზადყოფნის“ შესახებ ინფორმაციის შეგროვებით იწყება. „მზადყოფნა“, უპირველეს ყოვლისა, ნიშნავს ინფორმაციის სხვადასხვა წყაროში მოწოდებული ინფორმაციის სანდოობას, რაც შედარების მეთოდებითაა უზრუნველყოფილი. გრანატის ჯგუფის მინერალთა კრისტალოქიმიის საკითხისადმი მიძღვნილია არა ერთი ათეული კვლევა. რის შედეგადაც დადგინდა, რომ კუნძულოვანი სილიკატების ქვეკლასში გაერთიანებულია იზოლირებული $[SiO_4]$ -ტეტრაედრების მქონე ნაერთები, რომლები კიდევ იყოფიან ჯგუფებად მათი დაკრისტალების

სინგონიების მიხედვით. მაგალითად, ოლივინის ჯგუფის სილიკატები კრისტალდებიან რომბულ სინგონიაში, გრანატის ჯგუფის - კუბურში, ოლივინმაგვარი - ჰექსაგონალურში და ა.შ. მაშასადამე, ამ მინერალთა თერმული კონსტანტების განსაზღვრა სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით ცალ-ცალკე უნდა მოხდეს.

გრანატის ჯგუფის მინერალები შეიძლება გამოვსახოთ ზოგადი ფორმულით: $A_3B_2(SiO_4)_3$, სადაც $A=Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$, ხოლო $B=Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$. ელემენტარული უჯრედების მიხედვით მათ ჰყოფენ ორ ტიპად: პირალსპიტებად და უგრანდიტებად. პირალსპიტების ტიპს მიეკუთვნება შემდეგი მინერალები: პიროპი (Pir)- $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, ალმადინი (Alm)- $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ და სპესარტინი (Spe)- $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$, ხოლო უგრანდიტებს - უვაროვიტი (Uva) - $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$, გროსულიარი (Gro) - $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ და ანდრადიტი (And) - $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$.

აღნიშნული მინერალების თერმული კონსტანტების სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით დადგენისათვის, უპირველეს ყოვლისა საჭირო იყო მათი თერმული კონსტანტების მოძიება სხვადასხვა საინფორმაციო წყაროებში (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. გრანატის ჯგუფის მინერალების თერმული კონსტანტები

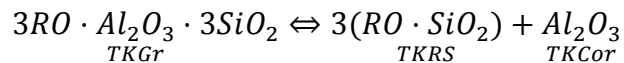
ჯგუფი	მინერალი	თერმული კონსტანტები		
		$-\Delta H_{f,298}^0$, კკალ/მოლი	$-\Delta G_{f,298}^0$, კკალ/მოლი	S_{298}^0 , კკალ/მოლ.К
პირალსპიტები	Pir	1502.06	1417.88	62.32
		1484.87	-	-
		1502.50	1417.76	60.30
		1503.71	1429.47	63.70
		-	1428.45	-
	Alm	1512.10	1428.80	65.00
		1261.08	1183.51	80.38
		1267.20	1187.80	74.40
	Spe	ინფორმაცია არ მოიძებნა		
უგრანდიტები	Uva	1407,20	1323,70	-
	Gro	1586,11	1499,74	61,19
		1583,20	1496,80	61,19
		1571,90	1490,30	76,90
		-	1484,90	-
		1585,64	1499,25	61,21
	And	1379,50	1290,00	-
		1387,80	1307,65	78,20
		1373,50	1290,00	-
		1379,06	1293,51	80,20

როგორც ირკვევა, პიროპის (Pir) შემთხვევაში შესაძლებელია გამოვიყენოთ საინფორმაციო წყაროები, რომლებშიც თერმოდინამიკურ მუდმივათა განზნევა უმნიშვნელოა. ალმადინის (Alm) შემთხვევაში თერმული კონსტანტების შესახებ ინფორმაციის პოვნა, მხოლოდ ორ წყაროშია შესაძლებელი. სამწუხაროდ, ისინი მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, $\Delta H_{f,298}^0$ -ის მნიშვნელობათა განზნევა 6 ერთეულს აღემატება, $\Delta G_{f,298}^0$ -ისა და S_{298}^0 -ის მნიშვნელობათა განზნევა კი ~4-ის ტოლია. საკმაოდ რთულია ცალსახად ეტალონის (სტანდარტის) არჩევა და იგი დამატებით კვლევებს მოითხოვს. რაც, შეეხება სპესარტინს (Spe), მის შესახებ საკითხი შეიძლება, მხოლოდ ალმადინის თერმული კონსტანტების ეტალონის დადგენის შემდეგ დადგეს. უვაროვიტის შესახებ ინფორმაცია, მხოლოდ ერთ წყაროშია მოცემული და ისიც არასრულად, რასაც იმ დასკვნამდე მივყავართ, რომ ამ მინერალის თერმული კონსტანტების დადგენა შეიძლება, მხოლოდ უგრანდიტების ტიპის მინერალთა მუდმივების გაანგარიშების შემდეგ.

უგრანდიტების ტიპის მინერალი - გროსულიარი (Gro), ისევე როგორც პიროპი (Pir), „მდიდარია“ სტანდარტებით. მართლაც, სამ საინფორმაციო წყაროში არსებული Gro-ს თერმული კონსტანტები, საკმაოდ საიმედოა მათი განზნევის

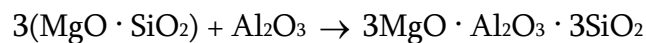
თვალსაზრისით. ანდრადიტის (And) შემთხვევაში სიტუაცია ამ მხრივ უფრო რთულია. როგორც ჩანს, სტანდარტების დასადგენად, საჭიროა თერმული კონსტანტების განზნევათა კომბინირება.

სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით თერმული კონსტანტების გაანგარიშებისას, პირველ რიგში აუცილებელია სისტემის მოდელის განსაზღვრა. ქვემოთ მოცემული მოდელი შეესაბამება გრანატის ჯგუფის ყველა მინერალს:



სადაც, RO = MgO, FeO, MnO, CaO; Cr - მინერალის სიმბოლოა, RS - მეტასილიკატის შესაბამისი კათიონის სიმბოლო, Cor - კორუნდი.

მოდელის მიხედვით, პირველი ნივთიერება წარმოადგენს სილიკატს (გრანატის ჯგუფის მინერალები), რომლებსაც გააჩნიათ კუნძულოვანი ორგანიზაცია. სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდის თანახმად ისინი წარმოდგენილია ეტალონის როლში. RO · SiO₂ და Al₂O₃ იგივე მეთოდით შეასრულებს სტრუქტურული ინგრედიენტების როლს. RS-ს აქვს უმაღლესი სილიკატური ორგანიზაციის ხარისხი, მეტი ვიდრე Gr-ს, ხოლო Al₂O₃-ს ეს ორგანიზაცია საერთოდ არ გააჩნია. მაგალითისათვის მოცემულია Pir-ის მოდელი:



ცხრილი 2. პირობის სტრუქტურული ინგრედიენტების ს.მ.თ.პ.

ნაერთის ფორმულა	სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრები(ს.მ.თ.პ.)		
	ΔH ^o _{f,298} , კკალ/მოლი	ΔG ^o _{f,298} ,კკალ/მოლი	S ^o _{f,298} , კ კალ/მოლ·K
3(MgO · SiO ₂)	-1110,63	-1047,60	48,58
Al ₂ O ₃	-400,50	- 378,18	12,17
3MgO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	-1508,94	-1423,93	61,88

ამ შემთხვევაში გამოყენებული იქნა საქსენას მონაცემები, რომლებიც წარმოდგენილია ცხრილებში (3, 4).

ცხრილი 3. პირალსპიტებისა და უგრანდიტების მისაღებად საჭირო მინერალების თერმული კონსტანტები

ს.მ.თ.პ.	ენსტატიტი (MS),En		ფეროსილიტი (FS),Fers		როდონიტი (MS),Rod	ვოლმასტანი (CS),Wol	კორუნდი (A), Cor
	კლინო	ორთო	კლინო	ორთო			
$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, კკალ/მოლი	369,57	370,21	286,10	285,75	315,68	390,22	400,50
$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$, კკალ/მოლი	348,70	348,45	267,60	267,21	296,51	369,87	378,18
S_{298}° , კკალ/მოლ.К	15,8	16,12	22,50	22,32	21,30	19,85	12,17

როგორც ჩანს, სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდის განსახორციელებლად ყველა თავდაპირველი პატრამეტრი იკრიბება, თუმცა ყოველთვის არა, რადგან ზოგიერთი მინერალი ორი მოდიფიკაციის სახით გვხვდება. მაგალითად, $MgO \cdot SiO_2$ და $FeO \cdot SiO_2$ - შეიძლება იყოს კლინოენსტატიტის, კლინოფეროსილიტის და ორთო ფორმების სახით. მათი თერმული კონსტანტები ოდნავ განსხვავდება, მაგრამ ერთ-ერთი მათგანი უნდა შეირჩეს. ჩვენ არჩევანი შევაჩერეთ ენსტატიტის და ფეროსილიტის ორთო ფორმებზე, ორივე მინერალი სტანდარტულ პირობებშია. ამ პირობების შესაბამისად, სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით, გაანგარშებულ იქნა ორივე პირალსპიტის თერმული კონსტანტები ცხრილი (4).

ცხრილი 4. პიროპის და ალმადინის ს.მ.თ.პ-ის გაანგარიშების თანმიმდევრობა და შედეგები

ნაერთის სახელი, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ. (A)	ფორმულა და ს.მ.თ.პ. (სტრ. ინგრ., SI)			K _თ = A/A'	K _ნ = ΣK _თ /n	ს.მ.თ.პ. (B) (განგარ.)	ცდომილება	
		ფორმულა	ს.მ.თ.პ. SI	Σს.მ.თ.პ. (A')				A-B	%
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (კკალ/მოლი)									
პიროპი, Pir 3MgO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	-1505.10*	3(MgO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	-1108.71 * -400.48*	-1509.19	0.9973	0.99995	-1509.11	4.01	0.27
ალმადინი, Alm 3FeO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	-1261.00*	3(FeO·SiO ₂)	-857,28 -400.48*	-1257,73	1.0026		-1257,67	3.39	0.27
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (კკალ/მოლი)									
პიროპი, Pir 3MgO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	-1421.02*	3(MgO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	-1044.90* -377,48	-1422,38	0.9990	1.0007	-1423,33	2.28	0.16
ალმადინი, Alm 3FeO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	-1181.80*	3(FeO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	-801,60 -377,48	-1179.08	1.0023		-1179,85	1.95	0.16
S_{298}° -ს გაანგარიშება (კალ/მოლი · K)									
პიროპი, Pir 3MgO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	62.98	3(MgO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	48.60* 12.16	60.76	1.0365	1.0314	62.67	0.31	0.49
ალმადინი, Alm 3FeO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	81.19*	3(FeO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	66.96 12.16*	79.12	1.0262		81.60	0.41	0.50
$C_{p,298}$ -ს გაანგარიშება (კალ/მოლი · K)									
პიროპი, Pir 3MgO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	77 .42 *	3(MgO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	58.23* 18.82	77.05	1.0048	1.0008	77.11	0.32	0.41
ალმადინი, Alm 3FeO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	83.72*	3(FeO·SiO ₂) Al ₂ O ₃	65.18* 18.82	84.00	0.9967		84.07	0,35	0.42

K_5 -ის მნიშვნელობა განსაზღვრის შემდეგ, შესაძლებელია განისაზღვროს სპესარტინის თერმული კონსტანტებიც (ცხრილი 5).

ცხრილი 5. სპესარტინის თერმული კონსტანტების გაანგარიშება

SI	ს.მ.თ.პ, SI	Σს.მ.თ.პ, (A')	K_5	$B = K_5 \cdot A'$
$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, კკალ/მოლი				
3(MnO·SiO ₂), Al ₂ O ₃	944,04 400,50	1344,54	0,99995	1344,47
$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$, კკალ/მოლი				
3(MnO·SiO ₂), Al ₂ O ₃	88,53 378,13	1267,66	1,0007	1268,55
$S_{f,298}^{\circ}$, კკალ/მოლი·K				
3(MnO·SiO ₂), Al ₂ O ₃	63,90 12,17	76,07	1,0314	78,46
C_{P298} , კკალ/მოლ·K				
3(MnO·SiO ₂), Al ₂ O ₃	61,98 18,82	80,80	1,0008	80,86

სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით გაანგარიშებული სპესარტინის თერმული კონსტანტების მნიშვნელობებია:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -1344,47 \text{ კკალ/მოლი}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} = -1268,55 \text{ კკალ/მოლი};$$

$$S_{f,298}^{\circ} = 78,46 \text{ კკალ/მოლი·K}; \quad C_{P298} = 80,86 \text{ კკალ/მოლ·K}.$$

უგრანდიტების ტიპის მინერალების ეტალონების შერჩევა, პირალსპიტების მსგავსად მოხდა. სტანდარტების გაანგარიშება გროსულიარისა და ანდრადიტისთვის ჩატარდა ცხრილ 3-ში გაანგარიშებების თანმიმდევრობის მიხედვით (ცხრილი 6), გარდა ამისა გამოყენებული იქნა ვოლასტონიტი (Wol) – Ca₃Si₃O₉, ჰემატიტი (Hem) – Fe₂O₃, ესკოლაიტი (Esk) – Cr₂O₃, როგორც სტრუქტურული ინგრედიენტები (SI). ისევე, როგორც პირალსპიტების შემთხვევაში, თუ ცნობილია K_5 , მაშინ შეიძლება გამოვთვალოთ უვაროვიტის თერმული კონსტანტები (ცხრილი 7).

ცხრილი 6. გროსულიარის და ანდრადიტის ს.მ.თ. პ-ის გაანგარიშების თანმიმდევრობა და შედეგები

ნაერთის სახელი, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ. (A)	ფორმულა და ს.მ.თ.პ (სტრ. ინგრ., SI)			K _თ = A/A'	K _ნ = ΣK _თ /n	ს.მ.თ.პ. (B) (განგარ.)	ცდომილება	
		ფორმულა	ს.მ.თ.პ. SI	Σს.მ.თ.პ. (A')				A-B	%
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (კკალ/მოლი)									
გროსულიარი, Gro $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	-1584,65	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Al_2O_3	-1170,81 -400.48*	-1571,27	1.0085	1.0075	-1583.05	1,60	0.10
ანდრადიტი, And $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	-1376.25*	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Fe_2O_3	-1170,81 196.60	-1367,41	1.0065		-1377,67	1.39	0.10
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (კკალ/მოლი)									
გროსულიარი, Gro $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	-1499.05*	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Al_2O_3	-1110.03 -377,48	-1487,51	1.0078	1.0069	-1497,77	1.28	0.09
ანდრადიტი, And $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	-1294.66*	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Fe_2O_3	-1110.03 -177.04	-1287.07	1.0059		-1295,95	1.29	0.10
S_{298}° -ს გაანგარიშება (კალ/მოლი· K)									
გროსულიარი, Gro $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	69.54**	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Al_2O_3	58.56 12.16	70.72	0.9833	0.9855	69.69	0,15	0.22
ანდრადიტი, And $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	78.68**	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Fe_2O_3	58.56 21.10	79.66	0.9876		78.51	0.17	0.22
$C_{p,298}$ -ს გაანგარიშება (კალ/მოლი· K)									
გროსულიარი, Gro $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	79.20*	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Al_2O_3	61.70* 18.82	80.52	0.9836	0.9874	79.51	0.31	0.39
ანდრადიტი, And $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	85.93*	$3(CaO \cdot SiO_2)$ Fe_2O_3	61.70 24.99	86.69	0.9912		85.60	0.33	0.38

ცხრილი 7. უვაროვიტის (Uva) თერმული კონსტანტების გაანგარიშება

SI	ს.მ.თ.პ, SI	Σს.მ.თ.პ, (A')	K _ბ	B= K _ბ · A'
-ΔH ⁰ _{f,29} , კკალ/მოლი				
3(CaO·SiO ₂), Cr ₂ O ₃	1272.47 171.77	1444.24	1.0079	1455.65
-ΔG ⁰ _{f,29} , კკალ/მოლი				
3(CaO·SiO ₂), Cr ₂ O ₃	1110.37 253.06	1363.43	1.0046	1369.70
S ⁰ _{f,29} , კკალ/მოლი·K				
3(CaO·SiO ₂), Cr ₂ O ₃	58.77 19.40	78.17	0.9729	76.05
C _{P,298} , კკალ/მოლ·K				
3(CaO·SiO ₂), Cr ₂ O ₃	61,70 25,02	86,72	0,9874	85,63

სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით გაანგარიშებული უვაროვიტის თერმული კონსტანტების მნიშვნელობებია:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1455.65 \text{ კკალ/ მოლი}; \quad \Delta G_{f,298}^0 = -139,70 \text{ კკალ/მოლი};$$

$$S_{f,298}^0 = -76.05 \text{ კკალ/მოლი}\cdot\text{K}; \quad C_{P,298} = 85,63 \text{ კკალ/მოლ}\cdot\text{K}.$$

როგორც აღმოჩნდა, სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდით, თერმული კონსტანტების სტანდარტების ცდომილებებისა და ნაერთების სხვადასხვა ტიპების მიუხედავად, გაანგარიშებული თერმოდინამიკური პარამეტრები, სავსებით მისაღებია, რეაქციების თერმოდინამიკური ანალიზის ჩასატრებლად. მათ შორის გრანატის ჯგუფის მინერალებისათვის. შესწავლილია ნაერთები, რომლებიც ხასიათდებიან კუნძულოვანი სილიკატების თვისებით, რაც გამოიხატება მათ სტრუქტურაში იზოლირებული სილიციუმ-ჟანგბადოვანი ტეტრაედრების არსებობით. ისინი განსხვავდებიან გრანატის ჯგუფის სილიკატებისაგან იმით, რომ კრისტალიზდებიან სხვადასხვა კრისტალურ სისტემაში და არ აქვთ დასახელებები, რომლებიც განაზოგადებენ მათ. ერთადერთი ნიშანი იმისა, რომ ისინი მიეკუთვნებიან კუნძულოვან სილიკატებს, არის მათი ქიმიური ფორმულები. მათგან, სამი სილიკატი ხასიათდება როგორც კუბური (Na₂O·CaO·SiO₂, Na₂O·MgO·SiO₂, K₂O·ZnO·SiO₂), 6 - როგორც ექვსკუთხა (ჰექსაგონალური) სინგონიას მიკუთვნებული (მათ შორის მინერალების-

ფენაკიტისა და ვილემიტის ჩათვლით), ერთი ნაერთი (ცირკონი) - ტეტრაგონალურთან მიკუთვნებული, ერთი - რომბულთან ($2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$) და ბოლოს, ერთი ნაერთი ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) - ოთხი მოდიფიკაციის სახით, რომელთაგან α -ფორმა ხასიათდება ექვსკუთხა სისტემით, α' - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ბრედიგიტ-რომბულით, β -ფორმა (ლარნიტი) - მონოკლინურით და γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (შენონიტი) - რომბული სისტემით. ასეთ პირობებში ეტალონური ნაერთების არჩევა ძალიან რთულია. მით უმეტეს, რომ ყველა ჩამოთვლილი ნაერთი არ არის მოყვანილი მონაცემთა ბაზაში.

ვინჩელების ნაშრომში, „ხელოვნური მინერალების ოპტიკური თვისებები“, შემოთავაზებული სილიკატების, რომლებიც „ოლივინის ჯგუფის“ სახელწოდებითაა ცნობილი, ეტალონთა შერჩევა არანაკლებ რთულია. ნაერთების ეს ჯგუფი იმით გამოირჩევა კუნძულოვანი სილიკატებისაგან, რომ ისინი ყველა ორვალენტიანი ლითონების ორთოსილიკატებია, რომლებიც კრისტალიზდებიან რომბულ სინგონიაში. თუმცა, ამ დასახელების ქვეშ მოიაზრება ისეთი სილიკატები, რომელთა წარმოქმნაში მონაწილეობენ ერთი, სამი და ოთხვალენტიანი იონები და ხშირია შემთხვევები, როდესაც ეს ნაერთები რომბული სინგონიისგან განსხვავებულად კრისტალიზდებიან.

არა ერთი გადაანგარიშების შედეგების ანალიზმა და მონაცემთა ბაზების შესაძლებლობების შესწავლამ გვაჩვენა, რომ მიზანშეწონილია რამდენადმე შეიცვალოს წყაროში შემოთავაზებული კუნძულოვანი სილიკატების წარმოდგენის თანმიმდევრობა. სილიკატები დაჯგუფდნენ სისტემების (სინგონიების) მიხედვით, რომლებშიც ისინი კრისტალიზდებიან.

ამრიგად, მიღებულია სილიკატების სამი ჯგუფი, რომელთა წარმომადგენლები არიან ფორსტერიტი, ფაიალიტი, ტეფროიტი და მონტიჩელიტი – ნაერთები რომლებიც კრისტალდებიან რომბულ სისტემაში, ჰექსაგონალურში –(ვილენიტი, ფენაკიტი) და მონოკლინიკური სისტემების სილიკატები –(ლარნიტი, მერვინიტი). იგივე ნაერთები გამოიყენებოდა ეტალონებად. სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდის შესაბამისად ჩატარებული გამოთვლების შედეგები მოყვანილია ცხრილებში 8-11.

ამ ცხრილების ანალიზით, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ $-\Delta H^0_{298}$ -ს და ΔG^0_{298} -ს გაანგარიშებული მნიშვნელობები თითქმის შეესაბამება მონაცემთა ბაზაში

შემოთავაზებულ ამ პარამეტრების მნიშვნელობებს - შეუსაბამობა მათ შორის 0,5%-ს არ აღემატება; $-S^{0.298}$ -ის და $C_{p.298}$ -ს გაანგარიშებული მნიშვნელობები ორ ენტროპიულ ერთეულს არ აღემატება. რაც, სრულად დამაკმაყოფილებელ შედეგად შეიძლება ჩაითვალოს. თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ რიგ შემთხვევებში საჭირო იყო სტანდარტების რაოდენობის გაზრდა ვინჩელის ნაშრომში მითითებული ყველა იმ მინერალის დასაფარად, რომელიც სილიკატების სამი ჯგუფიდან ერთ-ერთთან არის მიკუთვნებული. იყო შემთხვევები, როდესაც წყაროებში მითითებული იყო განსხვავებული კრისტალიზაციის სისტემები ერთი და იგივე სილიკატებისათვის. მაგალითად, ვილენიტის შემთხვევაში ერთი წყარო მიუთითებს, რომ ეს ნაერთი კრისტალიზდება ექვსკუთხა სისტემაში, ხოლო სხვაში მითითებულია ტრიგონალური სისტემა.

აღნიშნული სილიკატების გარდა, სისტემების მიხედვით დაყოფილი, კუნძულოვანი მინერალების ქვეკლასი ამ ნაშრომის მიხედვით მოიცავს ბევრ სხვას, რომელთა თერმოდინამიკური პარამეტრები შეიძლება გამოითვალოს ცხრილებში (რიგი სამმაგი სილიკატური ნაერთის სმთჰ-ის შედარების ცხრილები 3-5 წყაროს მიხედვით) წარმოდგენილი ინფორმაციის მიხედვით. თუმცა, იმავე წყაროში ასევე ჩამოთვლილია სილიკატები, რომელთა სინგონიები განსხვავდება ცხრილებში მითითებულებისგან. მათ შორისაა კუბური სინგონიის ნაერთები (Na_2CaSiO_4 , Na_2MgSiO_4 , K_2ZnSiO_4) და ცირკონი. ნაერთი (ცირკონი), რომელიც ტეტრაგონალურ სისტემაში კრისტალიზდება.

შეუძლებელი იყო თერმოდინამიკური პარამეტრების გაანგარიშება და მიღებული შედეგების შეფასება კუბური სინგონიის ნაერთების შემთხვევაში. მონაცემთა ბაზებში, სამი აღნიშნული ნაერთიდან, არც ერთის სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების შესახებ მონაცემების მოძიება არ მოხერხდა. რაც შეეხება ცირკონს, ის საკმაოდ საფუძვლიანად არის შესწავლილი თერმოდინამიკურად და არ იყო რთული, სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდის გამოყენებით, თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოთვლის შედეგების შეფასება. აღმოჩნდა, რომ ამ მინერალის თერმოდინამიკური პარამეტრები სავსებით შესაძლებელია გამოითვალოს კუნძულოვანი რომბული სილიკატების ნიველირების კოეფიციენტების გამოყენებით. ნივთიერებების თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების

გამოთვლით მიღებული ინფორმაცია, დაყოფილი იმ სისტემების მიხედვით, რომლებშიც ის კრისტალიზდება, მოტანილია ცხრილებში 8-11-ში. მათი გამოყენების გასამარტივებლად შედგენილია ცხრილი 12.

ჭეშმარიტი ოლივინის მინერალებიდან, გარდა სტანდარტებად აღებულია (ცხრ. 8-11), ნახსენებია $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ და $\text{CaO}\cdot\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, რომელთა თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების შესახებ ინფორმაცია ჩვენთვის ხელმისაწვდომ წყაროებში არ მოიძებნა. მათი თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოთვლის შედეგები მოყვანილია ცხრილში 13. ცხრილი 14 წარმოადგენს ჩვენს მიერ გამოკვლეული უწყლო სილიკატების გრანატისა და ოლივინის ჯგუფების შემაჯამებელ ცხრილს, რომელშიც სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდის გამოყენებით მიღებული შედეგები, შედარებულია სხვადასხვა მონაცემთა ბაზაში შემოთავაზებული თერმოდინამიკური პარამეტრების გასაშუალოებულ სტანდარტულ მოლურ მნიშვნელობებთან. გარდა ამისა, ნაშრომში ანალოგიურად არის გაანგარიშებული ჯგუფური, რგოლური, ჯაჭვური, ფენოვანი და კარკასული უწყლო სილიკატების თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობები (სულ 74). მათი გაანგარიშებით მიღებული და თერმოდინამიკური პარამეტრების გასაშუალოებულ სტანდარტული მოლური მნიშვნელობები მოყვანილია სადისერტაციო ნაშრომში.

ცხრილი 8 . რომბული, ექვსკუთხა და მონოკლინური კუნძულოვანი სილიკატების $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -ის გაანგარიშება

ნაერთის დასახელება, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ. (A), კკალ/მოლი	სტრუქტურული ინგრედიენტები (SI)			$K_{\sigma}=A/A'$	$K_{\xi}=\Sigma K_{\sigma}/n$	ს.მ.თ.პ. (B) $B=K_{\xi}\cdot A'$, კკალ/მოლი	ცდომილება	
		SI, ფორმულა	SI, კკალ/მოლი	Σ SI (A'), კკალ/მოლი				A-B, კკალ/მოლი	%
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (რომბული სილიკატები)									
ფორსტერიტი (for) $2MgO \cdot SiO_2$	-519,86	MgO · SiO ₂ MgO	-370,22 -143,80	514.02	1.0114	1.01233	-520,36	0.50	0.10
ფაიალიტი (Fa) $2FeO \cdot SiO_2$	-353.98	FeO · SiO ₂ FeO	-285,75 64.44	350.19	1.0108	1.01233	-354,51	0.54	0.15
ტეფროიტი (Tef) $2MnO \cdot SiO_2$	-413,53	MnO · SiO ₂ MnO	-315,66 -92.04	-407,70	1.0143	1.01233	-412,73	-0,80	0.19
მონტიჩელიტი (Mon) $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	-540,91	CaO · SiO ₂ MgO	-390,27 -143,80	-534.07	1.0128	1.01233	-540,91	0	0
					$\Sigma=4.0493$				
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (ჰექსაგონალური სილიკატები)									
ფენაკიტი (Ph) $2BeO \cdot SiO_2$	-514,82	BeO · SiO ₂ BeO	-367,98 -144,80	-512,78	1.0040	1.0068	-516,27	1.47	0.29
ვილემიტი (Vil) $2ZnO \cdot SiO_2$	-391,53	ZnO · SiO ₂ ZnO	-304,48 -83,43	-387,91	1.0093	1.0068	-390,55	-0,98	0.25
					$\Sigma=2.0136$				
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – ს გაანგარიშება (მონოკლინური სილიკატები)									
ლარნიტი (Lar) $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	-551,48	CaO · SiO ₂ CaO	-390,27 -151,83	-542.10	1.0173	1.0155	-550,50	-0,98	0.18
მერვინიტი (Mer) $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	-1090,86	2(CaO · SiO ₂) MgO CaO	-780,54 -143,80 -151,83	-1076.14	1.0137		-1092,80	1.94	0.18
					$\Sigma=2.0310$				

ცხრილი 9. რომბული, ექვსკუთხა და მონოკლინური კუნძულოვანი სილიკატების $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ის გაანგარიშება

ნაერთის დასახელება, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ. (A), კკალ/მოლი	სტრუქტურული ინგრედიენტები (SI)			$K_{\sigma}=A/A'$	$K_{\delta}=\Sigma K_{\sigma}/n$	ს.მ.თ.პ. (B) $B=K_{\delta}\cdot A'$, კკალ/მოლი	ცდომილება	
		SI, ფორმულა	SI, კკალ/მოლი	$\Sigma SI (A')$, კკალ/მოლი				კკალ/მოლი	%
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (რომბული სილიკატები)									
ფორსტერიტი (for) $2MgO \cdot SiO_2$	-491.34	MgO · SiO ₂ MgO	-349,46 -136.09	-485,55	1.0119	1.01308	-491.90	0.56	0.11
ფაიალიტი (Fa) $2FeO \cdot SiO_2$	-329,93	FeO · SiO ₂ FeO	-267,21 -59,53	-326,74	1.0098	1.01308	-331,14	1.08	0.32
ტეფროიტი (Tef) $2MnO \cdot SiO_2$	-389,93	MnO · SiO ₂ MnO	-296,51 -86,79	-383,30	1.0173	1.01308	-388,31	-1,62	0.42
მონტიჩელიტი (Mon) $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	-512.81	CaO · SiO ₂ MgO	-370.01 -136.09	506.10	1.0133	1.01308	-512,72	0.09	0.02
					$\Sigma=4.0523$				
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (ექვსკუთხა სილიკატები)									
ფენაკიტი (Ph) $2BeO \cdot SiO_2$	-487.10	BeO · SiO ₂ BeO	-347,15 -137,48	-484,63	1.0051	1.0085	-488,75	1.65	0.34
ვილემიტი (Vil) $2 ZnO \cdot SiO_2$	-364,40	ZnO · SiO ₂ ZnO	-284,48 -76,27	-360,75	1.0118	1.0085	-363,82	-0,58	0.16
					$\Sigma=2.0169$				
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -ს გაანგარიშება (მონოკლინური სილიკატები)									
ლარნიტი (Lar) $\beta-2CaO \cdot SiO_2$	-524.04	CaO · SiO ₂ CaO	-370.01 -144,33	-514,38	1.0189	1.0174	-523,33	-0,71	0.14
მერვინიტი (Mer) $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	-1036,62	2(CaO · SiO ₂) MgO CaO	-740.02 -136.09 -144,33	-1020,44	1.0159	1.0174	-1038,20	1.58	0.15
					$\Sigma=2.0348$				

ცხრილი 10. რომბული, ექვსკუთხა და მონოკლინური კუნძულოვანი სილიკატების S₂₉₈⁰-ის გაანგარიშება

ნაერთის დასახელება, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ. (A), კალ/მოლი·K	სტრუქტურული ინგრედიენტები (SI)			K _σ =A/A'	K _δ =ΣK _σ /n	ს.მ.თ.პ. (B) B=K _δ ·A', კალ/მოლი·K	ცდომილება	
		SI, ფორმულა	SI, კალ/მოლი·K	Σ SI (A'), კალ/მოლი·K				კალ/მოლი·K	%
S ₂₉₈ ⁰ -ს გაანგარიშება (რომბული სილიკატები)									
ფორსტერიტი (for) 2MgO · SiO ₂	22.73	MgO · SiO ₂ MgO	16.20 6.44	22.64	1.0040	0.99951	22.62	0.11	0.48
ფაიალიტი (Fa) 2FeO · SiO ₂	34.70	FeO · SiO ₂ FeO	22.19 13.74	35.93	0.9658	0.99951	35.91	-1,23	3.54
ტეფროიტი (Tef) 2MnO · SiO ₂	38.00	MnO · SiO ₂ MnO	21.30 15.71	36.51	1.0408	0.99951	36.49	1.51	3.97
მონტიჩელიტი (Mon) CaO · MgO · SiO ₂	26.03	CaO · SiO ₂ MgO	19.92 6.44	26.36	0.9875	0.99951	26.35	-0,92	1.23
					Σ=3.9981				
S ₂₉₈ ⁰ -ს გაანგარიშება (ექვსკუთხა სილიკატები)									
ფენაკიტი (Ph) 2BeO · SiO ₂	15.40	BeO · SiO ₂ BeO	12.90 3.39	16.29	0.9454	0.9754	14.90	0.5	3.23
ვილემიტი (Vil) 2ZnO · SiO ₂	31.40	ZnO · SiO ₂ ZnO	20.80 10.43	31.23	1.0054	0.9754	30.46	0.94	2.99
					Σ=1.9508				
S ₂₉₈ ⁰ -ს გაანგარიშება (მონოკლინური სილიკატები)									
ლარნიტი (Lar) β-2CaO · SiO ₂	30.51	CaO · SiO ₂ CaO	19.93 9.37	29.30	1.0413	1.0621	31.12	-0,61	2.00
მერვინიტი (Mer) 3CaO · MgO · 2SiO ₂	60.50	2(CaO · SiO ₂) MgO CaO	59.86 6.64 9.37	55.87	1.0829	1.0621	59.34	1.16	1.92
					Σ=2.1242				

ცხრილი 11. რომბული, ექვსკუთხა და მონოკლინური კუნძულოვანი სილიკატების $C_{P,298}$ -ის გაანგარიშება

ნაერთის დასახელება, სიმბოლო და ფორმულა	ს.მ.თ.პ (A), კალ/მოლი·K	სტრუქტურული ინგრედიენტები(SI)			$K_{\sigma}=A/A'$	$K_{\Sigma}=\Sigma K_{\sigma}/n$	ს.მ.თ.პ (B) $B=K_{\Sigma}\cdot A'$, კალ/მოლი·K	ცდომილება	
		SI, ფორმულა	SI, კალ/მოლი·K	$\Sigma SI (A')$, კალ/მოლი·K				კალ/მოლი·K	%
$C_{P,298}$ -ს გაანგარიშება (რომბული სილიკატები)									
ფორსტერიტი (for) $2MgO \cdot SiO_2$	28 , 31	MgO · SiO ₂ MgO	19.36 8.93	28.29	1.0007	0.9871	27.93	0.38	1.34
ფაიალიტი (Fa) $2FeO \cdot SiO_2$	31.76	FeO · SiO ₂ FeO	22.65 11.50	34.15	0.9300	0.9871	33.71	-1,95	6.14
ტეფროიტი (Tef) $2MnO \cdot SiO_2$	31.80	MnO · SiO ₂ MnO	20.66 10.32	31.32	1.0153	0.9871	30.92	0.88	2.77
მონტიჩელიტი(Mon) $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	29.57	CaO · SiO ₂ MgO	20.67 8.93	29.50	1.0024	0.9871	29.12	0.45	1.52
					$\Sigma=3.9484$				
$C_{P,298}$ -ს გაანგარიშება (ექვსკუთხა სილიკატები)									
ფენაკიტი (Ph) $2BeO \cdot SiO_2$	22.84	BeO · SiO ₂ BeO	15.91 6.11	22.02	1.0372	1.0444	23.90	-0,16	0.70
ვილემიტი (Wil) $2ZnO \cdot SiO_2$	29.29	ZnO · SiO ₂ ZnO	18.27 9.61	27.88	1.0516	1.0444	29.12	0.17	0.58
					$\Sigma=2.0888$				
$C_{P,298}$ -ს გაანგარიშება (მონოკლინური სილიკატები)									
ლარნიტი (Lar) $\beta-2CaO \cdot SiO_2$	30.74	CaO · SiO ₂ CaO	20.67 10.12	30.79	0.9984	0.9926	30.56	0.18	0.59
მერვინიტი (Mer) $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	59.59	2(CaO · SiO ₂) MgO CaO	41.34 10.12 8.93	60.39	0.9868	0.9926	59.94	-0.35	0.59
					$\Sigma=0,9926$				

ცხრილი 12. გაანგარიშებისათვის საჭირო საწყისი მონაცემები სინგონიების მიხედვით

ქეშმარიტი ოლივინებისა და მსგავსი ნაერთების ჯგუფები	სტრუქტურული ინგრედიენტი	ნიველირების კოეფიციენტები (K _წ)				პროგნოზირებული ცდომილების ზღვრები	
		$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	$S_{f,298}^{\circ}$	$C_{p,298}$	კვალ/მოლი კალ/მოლ·K	%
		კვალ/მოლი	კვალ/მოლი	კალ/მოლ·K	კალ/მოლ·K		
ნაერთთა ჯგუფი, დაკრისტალებული: რომბულ სინგონიაში	RO·SiO ₂ RO R'O·SiO ₂ R''O	1,01233	1,01308	0,99951	0,98710	ΔH° და ΔG° $\approx \pm 4$ კვალ/მოლი $S_{f,298}^{\circ}$ $C_{p,298}$	$\approx 1\%$
ჰექსეგონალურ სინგონიაში	"	1,0068	1,0085	0,9754	1,0444	$\approx \pm 1$ კალ/მოლ·K	$\approx 1\%$
მონოკლინურ სინგონიაში	"	1,0155	1,0174	1,0621	0,9926		

25

ცხრილი 13. CaO·FeO·SiO₂ და CaO·MnO·SiO₂-ის $S_{f,298}^{\circ}$, $C_{p,298}$ -ის გაანგარიშება

ნაერთი	$\Sigma \Delta H_{f,298,S1}^{\circ} \times$	$\Sigma \Delta G_{f,298,S1}^{\circ} \times$	$\Sigma S_{298,S1}^{\circ} \times$	$\Sigma C_{p,298,S1}^{\circ} \times$	პროგნოზირებული ცდომილების ზღვრები	
	$\times K_{წივ}$ კვალ/მოლი	$\times K_{წივ}$ კვალ/მოლი	$\times K_{წივ}$ კალ/მოლ·K	$\times K_{წივ}$ კალ/მოლ·K	კვალ/მოლი კალ/მოლ·K	%
CaO·FeO·SiO ₂	CaO·SiO ₂ -390,76 FeO <u>-64,44</u> -455,52 -455,52·1,01233= = -461,14	CaO·SiO ₂ -370,01 FeO <u>-59,53</u> -429,54 -429,54·1,01308= = -435,16	CaO·SiO ₂ 19,93 FeO <u>14,52</u> 34,45 34,45·0,90951= = 34,43	CaO·SiO ₂ 11,93 FeO <u>20,67</u> 32,60 32,60·0,98710= = 32,18	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ და ΔG° $\approx \pm 3$ კვალ/მოლი $S_{f,298}^{\circ}$ $C_{p,298}$	$\approx 1\%$
CaO·MnO·SiO ₂	CaO·SiO ₂ -390,76 MnO <u>-92,04</u> -482,80 -482,80·1,0123= = -488,75	CaO·SiO ₂ -370,01 MnO <u>-86,79</u> -456,80 -456,80·1,01308= = 462,75	CaO·SiO ₂ 19,93 MnO <u>14,46</u> 34,39 34,39·0,99951= = 34,37	CaO·SiO ₂ 20,67 MnO <u>10,66</u> 31,33 31,33·0,98710= =30,93	$\approx \pm 2$ კალ/მოლ·K	$\approx 4\%$

ცხრილი 14. კუნძულოვანი უწყლო სილიკატების გაანგარიშებული თ.პ.ს.მ.მ-ები და მათი შედარება იმავე სილიკატების თ.პ.ს.მ.მ-ის საშუალო მნიშვნელობებთან ინფორმაციის წყაროების მიხედვით

ნაერთის დასახელება და ფორმულა	თერმოდინამიკური პარამეტრები				დასახელება, ნაერთის ფორმულა	თერმოდინამიკური პარამეტრები			
	$\frac{-\Delta H_{f,298,p}^o}{-\Delta H_{f,298}^o *}$	$\frac{-\Delta G_{f,298,p}^o}{-\Delta G_{f,298}^o *}$	$\frac{S_{298,p}^o}{S_{298}^o *}$	$\frac{C_{p,298,p}}{C_{p,298}^o *}$		$\frac{-\Delta H_{f,298,p}^o}{-\Delta H_{f,298}^o *}$	$\frac{-\Delta G_{f,298,p}^o}{-\Delta G_{f,298}^o *}$	$\frac{S_{298,p}^o}{S_{298}^o *}$	$\frac{C_{p,298,p}}{C_{p,298}^o *}$
	კკალ/მოლი		კკალ/მოლი·K			კკალ/მოლი		კკალ/მოლი·K	
პიროპი 3MgO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	<u>1509.11</u> 1505.10	<u>1423.33</u> 1421.02	<u>62.67</u> 52.98	<u>77.11</u> 77.42	CaO·FeO·SiO ₂	<u>461.14</u> -	<u>435.16</u> -	<u>34.48</u> -	<u>32.18</u> -
ალმადინი 3FeO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	<u>1423.33</u> 1261.00	<u>1179.86</u> 1181.80	<u>81.67</u> 81.19	<u>84.07</u> 83.72	CaO·MnO·SiO ₂	<u>488.75</u> -	<u>462.75</u> -	<u>34.37</u> -	<u>30.93</u> -
სპესარტინი 3MnO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	<u>1347.37</u> -	<u>1267.88</u> -	<u>78.44</u> -	<u>79.41</u> -	2SrO·SiO ₂	<u>554.27</u> 550.16	<u>530.68</u> 528.08	<u>35.84</u> 36.43	<u>31.92</u> 31.13
გროსულიარი 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	<u>1583.05</u> 1584.65	<u>1497.77</u> 1499.05	<u>69.69</u> 69.54	<u>79.51</u> 79.20	2BaO·SiO ₂	<u>542.54</u> 546.58	<u>516.10</u> 518.54	<u>43.27</u> 42.56	<u>32.32</u> 32.12
ანდრადიტი 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·3SiO ₂	<u>1377.67</u> 1376.28	<u>1295.95</u> 1294.66	<u>78.51</u> 78.68	<u>85.60</u> 85.93	ფეკაკიტი 2BeO·SiO ₂	<u>516.27</u> 514.82	<u>488.75</u> 487.10	<u>14.90</u> 15.40	<u>23.00</u> 22.84
უვაროვიტი 3CaO·Cr ₂ O ₃ ·3SiO ₂	<u>1443.38</u> -	<u>1364.10</u> -	<u>76.83</u> -	<u>89.27</u> -	ვილენიტი 2ZnO·SiO ₂	<u>390.55</u> 391.53	<u>363.82</u> 364.40	<u>30.46</u> 31.40	<u>29.12</u> 29.29
ფორსტერიტი 2MgO·SiO ₂	<u>520.36</u> 519.86	<u>491.90</u> 491.34	<u>22.62</u> 22.73	<u>14.90</u> 15.40	ლარნიტი β-CaO·SiO ₂	<u>550.50</u> 551.48	<u>523.33</u> 524.04	<u>31.12</u> 30.51	<u>30.56</u> 30.74
ტეფროიტი 2MnO·SiO ₂	<u>412.73</u> 413.53	<u>331.14</u> 329.93	<u>36.49</u> 38.00	<u>33.71</u> 31.76	მერვინიტი 3CaO·MgO·2SO ₂	<u>1092.80</u> 1090.86	<u>1038.20</u> 1036.62	<u>59.34</u> 60.50	<u>59.94</u> 59.59
მონტიცელიტი CaO·MgO·SiO ₂	<u>540.91</u> 540.91	<u>512.72</u> 512.81	<u>26.35</u> 26.03	<u>30.92</u> 29.57	შენიშვნა: ΔH _{f,298} ^o და ა.შ. სიამ-ს მიერ მიღებული მნიშვნელობები				

შენიშვნა: თერმოდინამიკურ პარამეტრთან ნიშანი * შეესაბამება გასაშუალებულ მნიშვნელობებს საინფორმაციო წყაროების მიხედვით

დასკვნა

1. დადგინდა, რომ სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდი ექვემდებარება პოსტულატს, რომლის მიხედვითაც ყოველი ახალი მყარი სხეულის სტრუქტურული ორგანიზაციის ხარისხი განისაზღვრება, მასზე უფრო დაბალი და მაღალი სტრუქტურული მოწყობის ხარისხის მქონე ელემენტთა შერწყმით.
2. მეთოდი მიეკუთვნება ე.წ. „მიახლოებულების“ რიცხვს. მისი გამოყენებით შესაძლებელია ამა თუ იმ მყარი, უწყლო ნივთიერების თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენა.
3. გამოიკვეთა, რომ სტანდარტული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდის გამოყენებით მიღებული შედეგების სიზუსტისა და სანდოობის ხარისხი, დამოკიდებულია არა მარტო ეტალონებად აღებული ნივთიერებების თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტულ მოლურ მნიშვნელობებში „გაფანტულობის“ სიდიდეზე, არამედ, ამა თუ იმ სილიკატის სინგონიის კონკრეტულ კლასზე „მიკუთვნების“ სიზუსტეზე და სანდოობაზე.
4. გამოიკვეთა, რომ ალუმინოსილიკატების სტანდარტული მოლური თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოთვლისას, განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება სტრუქტურული ინგრედიენტების შერჩევას, ასევე მათ თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს, განსაკუთრებით ენტროპიის (S_{298}^0) მნიშვნელობებს, რომელიც ყველაზე მგრძობიარე პარამეტრია, სილიციუმის ატომის, სხვა ვალენტობის ატომებით ჩანაცვლების შემთხვევაში.
5. დადასტურდა, რომ სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდით შესაძლებელია, არამარტო უცნობი პარამეტრების მნიშვნელობათა გამოთვლა, არამედ გაანგარიშების სხვა მეთოდების საშუალებით განსაზღვრული, თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური მნიშვნელობების სიზუსტისა და სანდოობის დადგენა.
6. დადგინდა, რომ თერმოდინამიკური გათვლებისას დასაშვებად მიჩნეულ ცდომილებაზე (3-5% თერმოდინამიკურ ერთეული), საგრძნობლად ნაკლებია, უწყლო სილიკატების სტრუქტურული ინგრედიენტების ეტალონური და

ადიტიურობის მეთოდით გაანგარიშებული პარამეტრთა ცდომილებები ($\Delta H_{f,298}^{\circ} - \pm 0,00-0,52\%$; $\Delta G_{f,298}^{\circ} - \pm 0,00-0,42\%$; $S_{298}^{\circ} - \pm 0,011,99$ კალ/მოლი·K; $C_{P,298} - \pm 0,07-1.95$ კალ/მოლი·K.), რაც ამ მეთოდის სიზუსტის მორიგი დასტურია.

7. სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდით, გაანგარიშებულია: უწყლო სილიკატების კუნძულოვან (იზოლირებული ტეტრაედრებით) ქვეკლასში გაერთიანებული 17 ნაერთი, ჯგუფურში -8, რგოლურში-12, ჯაჭვურში-17, ფენოვანებში -9, კარკასულში -11. სულ გაანგარიშებულია 74 მინერალი (მათ შორის თერმოდინამიკურად უცნობი - 32 სილიკატი). მიღებული მონაცემები, უზრუნველყოფს მრავალი რეაქციის საიმედო თერმოდინამიკურ შეფასებას.

გამოქვეყნებული შრომების ნუსხა

1. V.Gordeladze, T. Kentchoshvili. The Essence of the Structural Ingredient Additivity Method and the Analysis of the Obtained Results. International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT) ISSN: 2509-0119. © 2024 Scholar AI LLC. Vol. 46 No. 1 August 2024, pp. 15-23
2. Tamar Kentchoshvili. Regarding the Possibility of Calculating the Series of Silicides Based on the Principle of Additivity. International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT) ISSN: 2509-0119. © 2025 Scholar AI LLC. Vol. 48 No. 2 January 2025, pp. 639-644
3. ა. სარუხანიშვილი, თ.კენჭოშვილი. მონაცემთა ბაზებით სარგებლობისას ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური შეფასების რიგი. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. Vol.18(1), 2018, გვ. 88-93
4. Саруханишвили А. В., Горделадзе В. Г., Кенчошвили Т. Л. Расчёт термических констант минералов группы граната методом аддитивности структурных ингредиентов. საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი „კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები“, ტ. 20, 2(40). 2018, გვ. 25-40

Abstract

The development of many theoretical and applied aspects of chemistry, geology, and number of disciplines at the intersection of these sciences is related to the study of chemical processes occurring in different systems.

Using the achievements of silicate chemical thermodynamics, a perspective on the possibility of calculating thermal constants has been substantiated. Based on the analysis of information from modern crystal-chemical classification of silicates, theories of solid-phase reactions, and the dominant role of covalent and Van der Waals bonds in solid bodies, a primary postulate has been formulated. This postulate enables the thermodynamic characterization of any anhydrous silicate according to subclasses and groups of subclasses within the aforementioned classification. Based on the crystal-chemical classification of silicates, the silicon-oxygen tetrahedron is proposed as the fundamental "building block," and it is through the various combinations of these tetrahedra that the diversity of silicates is explained.

The postulate is proposed in the following form: "Each new state of silicates is the result of the merging of elements from its previous and subsequent states, expressed in energy units."

The postulate can be expressed by the following equation:

$$E_1 + E_2 = E_3 \pm E_4$$

Where, E_1 expresses the energy of a silicate with less structural complexity than the target (new) silicate; The target (new) silicate, the energy of a silicate with less structural complexity is denoted as E_2 . The energy of a silicate with more structural complexity than the target is E_3 . The structural energy of the target silicate is represented as E_4 , while E_1 and E_2 represent the energies of silicates involved in the interaction, with E_4 being the energy released (or absorbed) as a result of this interaction.

Considering the essence of crystallo-chemical classification, the equation for the solid-phase reaction, equation is presented depending on each subclass of the classification.

For island-like silicates: $R_1 + R_2 \rightarrow Pd \pm E$;

In this context, R_1 is a reagent that does not possess a silicate structure. These can be simple or complex oxides, but they must not be compounds of the form $RSiO_2$ and should not contain silicon (silica). R_2 is a reagent with a higher degree of silicate organization than the product of the reaction (Pd).

For group silicates, the function of P_1 can remain unchanged, and the same equation should apply ($R_1 + R_2 \rightarrow Pd$). P_2 should be characterized by a higher degree of silicate organization than Pd. However, the reagents in P_2 can also be compounds classified within the island silicate subclass.

For ring silicates, the number of reagents in the equation can be greater (but no more than three). All reagents must represent different subclasses of silicates. In certain silicates, R_1 can play the role of island silicates, while R_2 may be chain silicates with a higher degree of structural organization than $Pd_{\text{ring silicates}}$.

For chain silicates, which tend to form linked structures, the isolated nature of the reagent system may be indicated by compounds from the subclasses of island, group, or ring silicates (R_1). Their tendency to form chains is facilitated by silicates from higher

subclasses (P₂).

For complex compounds, the presence of two compounds in the reagent system is assumed. Chain silicates can be used as reagent P₁, while SiO₂ can be used as reagent P₂, a substance with the highest degree of structural organization.

For framework silicates, it is assumed that one of the reagents (apart from feldspathoids) must be silica (SiO₂), as a component that ensures the continuity of the system and acts as a matrix for the embedding of Al (R₂) in [SiO₄] tetrahedra.

The above has made it possible to represent the reagents (P₁, P₂, P₃, etc.) as components that enable the production of certain silicates, with a certain degree of structural organization associated with various subclasses of silicates. Therefore, they are referred to as structural ingredients expressed in energy units that provide structures for different subclasses. They obtained values of the thermodynamic properties of substances under standard conditions, that is, standard molar values of thermodynamic parameters.

The practical part begins with the collection of information necessary for implementing the proposed method, regarding the 'readiness' of thermodynamic constant databases. 'Readiness' primarily means the reliability of the information provided from various sources, which is ensured by comparison methods. The definitions used in the calculations based on the method of structural component admissibility are as follows: standard (A)- silicate from a particular subclass of silicates in the crystallochemical classification, with high reliability of the values of standard molar thermodynamic parameters. Their quantity in the subclass must be ≥ 2 ; Structural ingredient (Si) - participating in the formation of the prototype, comprising all compounds of a subclass with high reliability thermodynamic parameters. Their selection is determined by the quality of the silicate organizational structure. The quality of the organization of non-silicate substances (despite their participation in the formation of silicates) is considered as important. Furthermore, the highest low-temperature SiO₂ (β -quartz) is considered, thereby forming a silicate-oxygen skeleton (framework). The number of structural ingredients is two to four; the sum of the standard molar thermodynamic parameters of the structural ingredients - (A'). The ratio coefficient (K_r)-K_r = A/A', is the ratio A/A' of each standard's energy in the specific subclass of silicate crystal-chemical classification to ΣE_{Si} ; if several silicates are to be found in a certain subclass, then each of their K_r(ΣK_r) is determined. The leveling coefficient (K_l) is the ratio of ΣK_l to the number of standards ($K_l = \Sigma K_r / n$);

The values of the standard molar thermodynamic parameters have been calculated using the method of additivity of the structural ingredients of silicates present in each subclass (B) B=K A'. The accuracy of the proposed method is defined by comparing the values of A and B. It has been established that the deviation does not exceed 1-2%. This is significantly lower than the acceptable accuracy of 3-5% for practical applications (which is currently provided by known approximate methods for calculating the standard molar thermodynamic parameters of inorganic substances).

Conditionally, substances involved in the formation of silicates are divided into simple, double, and triple oxides. As a source of information, more than 10 databases of thermal constants and so-called standard tables were used. The analysis revealed that the most thermodynamically studied were simple oxides, for which it was sufficient to use three of the reviewed sources for comparison. The comparison of thermal constant values showed that, in most cases, the variance did not exceed 1-2% for $\Delta H_{f,298}$ and $\Delta G_{f,298}$, and 1-

1.5 entropy units for S^0_{298} and $C^0_{p,298}$. Only in some cases was it necessary to refer to other sources.

The same degree of variance in parameter values is also characteristic of double oxides, but their share was somewhat reduced, and cases where the variance exceeded the aforementioned limits were not uncommon. Triple oxides, however, proved to be the most unreliable, requiring the use of more than five information sources. The variance in parameter values exceeded certain thresholds.

The standard molar thermodynamic parameters of anhydrous silicates (such as the island group of garnets, the olivine group, and compounds with island-like structures, as well as group, ring, chain, layered, and framework silicates) were calculated using the method of additivity of structural ingredients.

By applying the proposed method, thermodynamic calculations were performed with sufficient reliability for 17 compounds in the island silicate subclass, 8 in group silicates, 12 in ring silicates, 17 in chain silicates, 9 in layered silicates, and 11 in framework silicates. The total of 74 minerals have been calculated (including 32 thermodynamically unknown).

These results demonstrate that the method of additivity of structural ingredients is promising for determining the values of thermal constants, provided that reliable initial data are available. It is also useful for determining these values for silicate groups within various subclasses of silicate classification, detecting errors in certain information sources, and all of this is primarily achieved through thermodynamics.