

И. К. КАРПОВ, П. И. ДОРОГОКУНЕЦ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОВОКУПНОСТИ
ОТКРЫТЫХ (ПО Д. С. КОРЖИНСКОМУ) МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ
В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 XI 1974)

Термодинамика открытых систем с вполне подвижными компонентами дана Д. С. Коржинским в локальной формулировке ⁽¹⁾. Неравновесные в большом объеме минеральные системы и их совокупности разбиваются на дискретные составляющие, в пределах которых можно пренебречь различием интенсивных параметров. Для каждого элемента объема предполагается выполнение условий термодинамического равновесия. Если мы можем задать химические потенциалы вполне подвижных компонентов аналогично температуре и давлению, то локальная формулировка Д. С. Коржинского обеспечивает практическую возможность проведения физико-химических исследований природного минералообразования в стационарных минеральных системах (и в нестационарных, но таких, в которых время релаксации химических превращений меньше времени релаксации внешних силовых полей) с таким же уровнем строгости, с которым метод Гиббса приложим для изучения равновесных систем.

Возникает следующий, фундаментальный для физико-химии природного минералообразования, вопрос. Нельзя ли, опираясь на локальную формулировку Д. С. Коржинского, дать в некотором смысле «глобальную» постановку термодинамической модели для неравновесной в целом совокупности открытых минеральных систем? Подразумевается при этом не самая общая постановка, пригодная только для эскизной иллюстрации, а такая, с помощью которой можно было бы численно решать на ЭВМ физико-химические задачи природного минералообразования, например, задачи на перераспределение вещества, с учетом той количественной термодинамической информации, которой объективно располагает в настоящее время геохимия и петрология. Настоящая статья содержит ответ на поставленный выше вопрос в рамках принятых ограничений.

Для удобства дальнейшего изложения под мегасистемой будем понимать конечную и непрерывную совокупность природных минеральных систем, представленных различными породами, которые разделены естественными границами раздела. Будем исходить из следующих основных предпосылок.

1. Мегасистемы стационарны и стабильны. В стационарном стабильном состоянии термодинамический потенциал мегасистемы минимален.

2. Мегасистемы с достаточным для целей геохимии и петрологии приближением можно разбить на конечное число локально-равновесных участков. Каждая система мегасистемы состоит из нескольких участков и может состоять из одного.

3. Имеется петрологическая информация, позволяющая выделить среди независимых компонентов каждого локально-равновесного участка инертные и вполне подвижные компоненты.

4. Известны общий баланс масс вполне подвижных компонентов в объеме всей мегасистемы или ее отдельных частей, состоящих не менее чем из двух локально-равновесных участков, и баланс масс инертных компонентов по каждому участку.

Введем обозначения: $Q = \{1, \dots, q, \dots, n(Q)\}$ — конечное множество локально-равновесных участков мегасистемы; $n(Q)$ — число участков в мегасистеме. Далее символ $n(K)$ будет обозначать число элементов в любом конечном счетном множестве K . T_q , P_q — температура и общее давление в участке q . $(b1^q)' = (b1_1^q, \dots, b1_{n(N1q)}^q)$; $(b2^q)' = (b2_1^q, \dots, b2_{n(N2q)}^q)$, здесь $b1^q$, $b2^q$ — векторы мольных количеств (верхний штрих обозначает транспонирование), соответственно инертных и вполне подвижных компонентов в участке q . $N1_q$, $N2_q$ — подмножества инертных и вполне подвижных компонентов в участке q . $A1^q = \|a1_{ij}^q\|$ ($i \in N1_q$, $j \in L_q$); $A2^q = \|a2_{ij}^q\|$ ($i \in N2_q$, $j \in L_q$). $A1^q$, $A2^q$ — матрицы стехиометрических коэффициентов, показывающих число молей инертных и вполне подвижных компонентов в зависимых компонентах и фазах участка q . L_q — подмножество зависимых компонентов и фаз, потенциально возможных в участке q при стабильном стационарном состоянии мегасистемы. Термодинамический потенциал всей мегасистемы равен сумме изобарно-изотермических потенциалов составляющих ее

участков $G^a(z) = \sum_q G^q$ $q \in Q$. Вектор $z' = (x', y')$, где $x' = ((x^1)', \dots, (x^q)', \dots, (x^{n(Q)})')$; $(x^q)' = (x_1^q, \dots, x_{n(Lq)}^q)$ — вектор мольных количеств зависимых компонентов и фаз в участке q . $y' = ((y1^1)', (y2^1)', \dots, (y1^q)', (y2^q)', \dots, (y1^{n(Q)})', (y2^{n(Q)})')$, где $y1^q = b1^q$; $y2^q = b2^q$, $q \in Q$. Тожественная замена обозначения символов подчеркивает то обстоятельство, что $b1^q$ и $b2^q$ задаются в исходных условиях, а $y1^q$ и $y2^q$ определяются в результате решения задачи. В самых простых моделях $b1^q$ задается, а $y2^q$ определяется, но $y1^q$ и $y2^q$ могут определяться в том случае, когда $y1^q$ вводится во входные условия не как точно заданная величина, а в виде интервала некоторого возможного изменения, стесненного наложением двухсторонних ограничений. В функционале $G^a(z)$ вектору y соответствует вектор нулевых коэффициентов. Скалярное произведение нулевого вектора на y будет равно нулю, поэтому $G^a(z) = G^a(x) = G^a$.

В условиях стабильности G^a принимает минимальное значение при заданных ограничениях на всю мегасистему и составляющие ее участки. Обозначим систему ограничений множеством Ω . Это множество включает линейные уравнения баланса масс на уровне всей мегасистемы и на уровне составляющих ее участков, а также ряд дополнительных линейных ограничений в зависимости от граничных условий конкретной физико-химической модели. G^a — выпуклый функционал, поскольку является суммой выпуклых функций G^q $q \in Q$. Пусть система ограничений задается так, что Ω образует выпуклое ограниченное многогранное множество. Тогда задача отыскания вектора $\tilde{z}$, минимизирующего функционал G^a , т. е. задача нахождения состава мегасистемы по ее участкам в условиях термодинамической стабильности, сводится к задаче выпуклого программирования:

$$\min \{G^a(z) / z \in \Omega\}. \quad (1)$$

Структура Ω может быть различной в зависимости от особенностей конкретной модели. Здесь мы ограничимся развернутым представлением простейшей структуры множества Ω , когда по условиям задачи требуется определить перераспределение вполне подвижных компонентов в мегасистеме при заданных составах инертных компонентов в ее отдельных участках. При этом допускается возможность некоторого перераспределения инертных компонентов в пределах наложенных двухсторонних ограничений на $y1^q$ $q \in Q$. Тогда $\Omega = \{z / Az = b_z; z \geq 0; \underline{y1^q} \leq y1^q \leq \overline{y1^q}; q = 1, \dots, n(Q)\}$, здесь $\underline{y1^q}$ и $\overline{y1^q}$ — верхнее и нижнее ограничение на $y1^q$. В развернутом виде $Az = b_z$ будет иметь следующую структуру:

$$\begin{bmatrix} A^1 \dots & & -E \dots & & \\ & A^q \dots & & -E \dots & \\ & & A^{n(Q)} & & -E \\ & & & E \dots & E \dots & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ b \end{bmatrix}$$

здесь E — единичная матрица, $A^q = \begin{bmatrix} A^{1q} \\ A^{2q} \end{bmatrix}$ $b' = (b_1, \dots, b_{n(N)})$ — вектор

мольных количеств независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) мегасистемы.

Решая задачу физико-химического моделирования в мегасистеме, мы определяем значение векторов x и y , соответствующие минимуму функционала G^q на множестве ограничений Ω . Иначе говоря, находим компонентный и фазовый состав участков, составляющих мегасистему, и одновременно их химический состав по инертным и вполне подвижным компонентам.

Дадим теперь термодинамическую интерпретацию вектора двойственных решений — вектора u задачи (1). Напомним математический смысл u . Пусть V — функция минимальных значений G^q от b_z . Тогда $u = \partial V / \partial b_z$, т. е. u характеризует предельное изменение минимума G^q при изменении b_z (2). Вектор двойственных решений для задачи (1) будет иметь следующую структуру: $u' = (u_0', u_b')$, где

$$u_0' = ((u_1^1)', (u_2^1)', \dots, (u_1^q)', (u_2^q)', \dots, (u_1^{n(q)})', (u_2^{n(q)}));$$

$$u_b' = (u_b, \dots, u_{b_{n(N)}}).$$

Вектор u_0 термодинамически интерпретируется как вектор химических потенциалов независимых компонентов: инертных u_1^q и вполне подвижных u_2^q в локально-равновесных участках. Для одного и того же компонента химический потенциал в общем случае изменяется от одного локально-равновесного участка к другому. Вектор u_b — вектор стационарных потенциалов независимых компонентов (инертных и вполне подвижных), имеющих постоянное значение во всех участках мегасистемы.

Таким образом, в стабильных стационарных мегасистемах аналогом химического потенциала является стационарный потенциал. Обозначим

$$u^q = \begin{bmatrix} u_1^q \\ u_2^q \end{bmatrix} \quad \text{и рассмотрим равенство: } u_b = u^q + \Delta u^q = \text{const.}$$

Величина $\Delta u^q q \in Q$ показывает степень отклонения мегасистемы от состояния термодинамического равновесия. При полном термодинамическом равновесии мегасистемы $\Delta u^q = 0 \quad q \in Q$. Как видно из структуры множества Ω , инертные компоненты в каждом участке имеют свое индивидуальное ограничение, а для вполне подвижных компонентов одно ограничение приходится на всю мегасистему или на ее часть, состоящую не менее чем из двух участков. Это приводит к уменьшению числа независимых ограничительных условий и, следовательно, к уменьшению максимально возможного числа ненулевых решений в задачах определения фазового и компонентного состава мегасистемы и составляющих ее участков.

В табл. 1 приведены результаты расчета термодинамической стабильности в мегасистеме, состоящей из четырех систем при $T = 600^\circ \text{C}$ и $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар (вычисления выполнены на БЭСМ-4 по авторской программе). Левая половина таблицы характеризует условия термодинамического равновесия в четырех системах мегасистемы, когда все независимые компоненты системы инертны. Весьма показательна зависимость потенциала K_2O от содержания CaO . Несмотря на то что содержание калия в 1-й и 2-й системах одинаково и единственным калийсодержащим минералом в них является сангидин, химический потенциал K_2O в 1-й системе существенно выше, чем во 2-й. Это соотношение определяется более высоким содержанием и более высоким химическим потенциалом CaO в 1-й системе. Таким образом, численно подтверждается эффект кислотно-основного взаимодействия Д. С. Коржинского. В правой половине таблицы расчет выполнен для мегасистемы с вполне подвижным K_2O , — его баланс масс задается для всей мегасистемы. Калий перераспределяется из высококальциевых

Равновесие и стабильность в мегасистеме $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$
(для систем 1–4)

Компо- нент	Все компоненты мегасистемы инертны				В мегасистеме вполне подвижен K_2O				
	1	2	3	4	1	2	3	4	мегаси- стема в целом

Состав систем (вес. %)

SiO_2	66,989	68,191	66,208	63,925	68,873	69,935	67,424	59,587	
Al_2O_3	8,871	8,871	10,808	17,027	9,120	9,098	11,006	15,871	
MgO	2,983	7,014	8,667	4,676	3,067	7,067	7,193	4,359	
CaO	15,198	9,646	5,496	3,253	15,625	9,893	5,597	3,032	
K_2O	2,732	2,732	4,522	6,500	—	—	2,782	12,820	
H_2O	3,224	3,783	4,286	4,647	3,315	3,880	4,365	4,332	

Состав систем мегасистемы по фазам X_α *

Вол	0,139	—	—	—	0,110	—	—	—	
Диоп	0,074	0,074	—	—	0,074	0,026	—	—	
Ан	0,058	0,058	0,058	0,058	0,087	0,087	0,077	0,021	
Сан	0,058	0,058	0,058	0,058	—	—	0,003	0,284	
Трем	—	0,020	0,020	—	—	0,030	0,010	0,018	
Фл	—	—	0,039	0,039	—	—	0,055	0,008	
Муск	—	—	—	0,040	—	—	—	—	
Кв	0,537	0,537	0,537	0,537	0,682	0,672	0,691	—	
H_2O	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,169	0,173	0,232	

Химические потенциалы независимых компонентов — u_i (кал/моль) **

SiO_2	214095	214095	214095	214095	214095	214095	214095	214095	214095
Al_2O_3	397674	395063	394792	393445	397674	395063	394792	394792	394792
MgO	156028	153417	153308	153308	156028	153417	153308	153308	153308
CaO	173563	176174	176445	177792	173563	176174	176445	176445	176445
K_2O	194410	202021	202292	203639	202292	202021	202292	202292	202292
H_2O	71578	71578	71578	71578	71578	71578	71578	71578	71578

* Вол — волластонит, Диоп — диопсид, Ан — анортит, Сан — санидин, Трем — тремолит, Фл — флогопит, Муск — мусковит, Кв — кварц.

** Для мегасистемы с вполне подвижным K_2O (в целом) приведены значения стационарных потенциалов.

1-й и 2-й систем в относительно невысокие по содержанию CaO 3-ю и 4-ю системы. Численная модель объясняет повышенную активность калия в перемежающихся пачках метаморфических пород: карбонатных прослоев с высокоглиноземистыми метапелитами. Калий из первых мигрирует во вторые, даже если его содержание в карбонатных породах будет меньше, чем в метапелитах.

Институт геохимии и
Институт земной коры
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
6 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Изд. АН СССР, 1957. ² У. И. Зангвилл, Нелинейное программирование, М., «Советское радио», 1973.