

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*В. А. Бычинский*

*Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, val@igc.irk.ru*

В течение первой половины 80-х годов отечественными и зарубежными геохимиками осуществлена беспрецедентная научная программа решения проблем компьютерного моделирования эволюционных физико-химических процессов в системах с участием магм основного состава [Карпов, 1995]. Надо признать, уровень использования методов минимизации термодинамических потенциалов в формулировке выпуклого программирования в науках о Земле и, в частности, в геохимии еще далеко не соответствует уровню их потенциальных возможностей.

Постановка задачи минимизации свободной энергии Гиббса как задачи выпуклого программирования открывает новые возможности в термодинамическом моделировании геохимических процессов. Ключевое значение имеет соотношение двойственности выпуклого программирования. Прямые переменные задачи выпуклого программирования – это искомые величины мольных количеств зависимых компонентов, а двойственные переменные – искомые значения приведенных химических потенциалов независимых компонентов. Присутствие в решении отдельных фаз или, наоборот, их отсутствие определяется по фазовому критерию, который выводится из условий Куна-Таккера.

Построение физико-химической модели, адекватной описываемому природному объекту (процессу), требует строгой спецификации модели по независимым параметрам состояния. Необходимо четко и ясно определить, в отношении каких параметров состояния термодинамическая система открыта, а в отношении каких закрыта.

Открытая система рассматривается как закрытая, когда известны мольные количества всех независимых компонентов. Проблема возникает тогда, когда конечное равновесное распределение независимых компонентов в открытых системах по условиям задачи неизвестно и его следует определить. То есть начальные условия задаются таким образом, что только в конечном решении выясняется направление и степень перераспределения вещества из одной системы в другую. Например, допустим, что на поверхность планеты могут изливаться жидкие углеводороды, а во что они превратятся, соприкоснувшись с ее атмосферой, следует определить.

Основополагающее значение имеют работы Д. С. Коржинского (1969). Им выдвинуто положение об открытых системах с вполне подвижными компонентами; сформулирован феноменологический принцип дифференциальной подвижности и локального равновесия; введено понятие инертных и вполне подвижных компонентов; обобщено классическое понятие системы на теоретические формулировки о независимых термодинамических параметрах систем – факторах их равновесия; доказано, что число фаз в открытых системах не может быть больше числа независимых инертных компонентов.

Вначале дадим определение понятия – мегасистемы как совокупности открытых систем в стационарных условиях и сформулируем принципы, позволяющие распространить понятие локального равновесия на понятие стабильности мегасистемы. Далее, исходя из математических условий (условия Куна-Таккера) минимума выпуклого термодинамического потенциала мегасистемы на выпуклом многограннике ограничений, дадим интерпретацию химических потенциалов инертных и вполне подвижных компонентов как двойственных решений задачи выпуклого программирования. С помощью аппарата двойственности вводится и обосновывается также понятие стационарного потенциала.

Геолог, наблюдающий сосуществование термодинамически несовместимых пород, неизбежно приходит к выводу о неравновесности природных мегасистем. Под мегасистемой будем понимать совокупность природных стационарных систем, представленных различными породами, которые отделены друг от друга естественными границами раздела. Мегасистемами могут быть жила пегматита с вмещающими ее породами, единая система метасоматических зон, нефтегазовая залежь с контактовым ореолом. Однако мегасистемой может быть назван и достаточно большой объем горной породы, в которой во время процессов минералообразования существовали постоянные градиенты температуры и давления, запечатленные градиентом химического состава породы без появления в ней новых границ фазового раздела.

Построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем основано на принципе частичного равновесия, сформулированного П. Б. Бартоном [Barton et al., 1963]. На основе экспериментального материала сделан вывод, что равновесие в водном растворе устанавливается значительно быстрее, чем равновесие между водным раствором с породой. Сущность принципа частичного равновесия заключается в следующем. Четко разграничивается равновесие водного раствора с растворенными в нем компонентами и выпадающими из него минералами, и равновесие водного раствора с замещаемой породой. В целом система «водный раствор – замещаемая порода» неравновесна, однако принцип локального равновесия Д. С. Коржинского в отношении водного раствора, растворенных в нем компонентов и выпадающих из него минералов выполняется.

И. К. Карповым разработан другой подход к решению физико-химического моделирования на ЭВМ необратимых процессов минералообразования [Карпов, 1971]. Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимого растворения и замещения горной породы расчленяется на последовательные элементарные этапы. На каждом элементарном этапе процесса решается одна задача химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии мультисистемы, характеризующей весь процесс в целом. Такая постановка носит более общий и универсальный характер.

Можно условно выделить три уровня детальности физического описания природных процессов. Первый уровень – феноменологический. Это классическая термодинамика и термодинамика необратимых процессов. Феноменологический подход позволяет природные наблюдения и экспериментальные результаты сопоставлять с основными началами термодинамики. Такой подход позволяет получать ценные научные результаты без знания детальной физической модели объекта или явления. Феноменологический подход, опираясь на фундаментальные положения термодинамики, помогает разобраться с общих позиций в физическом содержании изучаемой модели. Там, где физическая картина явлений неопределенна, а эмпирические данные отрывочны, феноменологический подход оказывается единственным методом теоретических исследований. Второй уровень предполагает более глубокое проникновение в физическую природу явлений. Это изучение молекулярных связей и потенциалов и т.д. Ко второму уровню относится и статистическая термодинамика, а также кинетика химических реакций. Последняя предполагает существование данных о механизме различных типов реакций. Третий уровень — изучение объектов и процессов квантовомеханической теории. Здесь в принципе можно наиболее глубоко понять физику процессов, происходящих в природе.

Таким образом, даже в неравновесных процессах выветривания и в кинетических экспериментах по последовательному минералообразованию выполняются условия частичного равновесия. Геохимическое значение этого вывода трудно переоценить. Опираясь на принцип частичного равновесия, можно утверждать, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы.

Назовем наиболее распространенные задачи, где используется степень протекания реакции: расчеты взаимодействия водный раствор – горная порода; процессы испарения; физико-химические модели привноса-выноса зависимых и независимых компонентов; комбинированные физико-химические модели с одновременным протеканием процессов испарения, привноса-выноса и взаимодействия водный раствор – горная порода.

Под обратными задачами будем понимать задачи физико-химического моделирования, обеспечивающие определение физико-химических параметров среды минералообразования и термодинамических характеристик индивидуальных веществ по той эмпирической информации, которой располагают геохимия, петрология и смежные области знания. Обратные физико-химические задачи играют исключительно важную роль в геохимии и петрологии. Дальнейшее развитие теории эндогенного и гипергенного минералообразования, в том числе теории образования месторождений полезных ископаемых, решающим образом зависит от повышения точности оценки физико-химических параметров среды протекания процессов. Выделим следующие четыре класса обратных физико-химических задач.

1. Определение термодинамических свойств части зависимых компонентов минеральных мультисистем по известным термодинамическим свойствам другой части зависимых компонентов этой же мультисистемы.

2. Нахождение температуры и давления по равновесному фазовому составу мультисистемы. Под фазовым составом подразумеваются данные о мольных количествах зависимых компонентов и фаз в равновесном составе мультисистемы.

3. Расчет парциальных давлений газов в резервуаре, равновесном с открытой системой.

4. Расчет термодинамических свойств минералов, равновесных с водным раствором или газовой фазой, содержащих все независимые компоненты минералов.

### **Заключение**

К настоящему времени физико-химическое моделирование использовано в решении разнообразных задач геохимии и петрологии. Произведена оценка вероятных пределов температуры, общего и парциального давления воды и углекислоты установившегося в процессе формирования мамского метаморфического комплекса [Карпов и др., 1976]. Изучена физико-химическая модель флюидного режима верхней мантии в гетерогенной мультисистеме пиролитового и базальтового исходного состава с различными соотношениями углерода и водорода в газовой фазе [Флюидный режим..., 1977].

Физико-химическое моделирование природных мультисистем с неравным давлением позволило установить направление перераспределения петрогенных компонентов при образовании кварцево-полевошпатовых и кварцево-мусковито-полевошпатовых пегматитовых обособлений в метаморфических породах [Карпов и др., 1973].

К этому же классу задач относятся расчеты перераспределения вполне подвижных компонентов  $K_2O$  и  $H_2O$  в мегасистеме  $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-K_2O-H_2O$  [Карпов и др., 1976; Карпов и др., 1976].

Физико-химическая эволюция природных хлоридно-натриевых гидротермальных систем на примере Паужетского месторождения термальных вод изучена В. Д. Пампурой [Пампура и др., 1975, 1976; Пампура, 1977]. В серии работ рассмотрены вопросы формирования метасоматической зональности в корях выветривания [Карпов и др., 1974; Кашик, Карпов, 1976–1978]. Физико-химическому обоснованию метасоматической природы зональности в корях выветривания посвящена специальная книга [Кашик, Карпов, 1978].

## Литература

*Карпов И. К.* Термодинамические условия равновесия рутила и сфена в известково-кварцосодержащих породах мамской толщи // Геология и геофизика, 1965. № 1. С. 125–128.

*Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Петров Б. В.* Проблемы корректного построения физико-химических моделей регионального метаморфизма в равновесных и стационарных условиях // В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976. С. 120–127.

*Карпов И. К., Казьмин Л. А., Кашик С. А.* Расчет на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования // Геохимия, 1973. № 4. С. 603–611.

*Кашик С. А., Карпов И. К.* Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.

*Пампура В. Д.* Минералообразование в гидротермальных системах. М.: Наука, 1977. 204 с.