

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Иркутский государственный университет

В.А. Бычинский
В.П. Исаев
А.А. Тупицын

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОХИМИИ**

Учебное пособие

Часть 1
**Теория и методология
физико-химического моделирования**

Иркутск 2004

УДК 550.4:541.1:001.57:004.9:553.982:523.4-36+523.4-52
ББК 26.30, 24.53, 22.18, 26.341.1, 22.654

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Иркутского государственного университета

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. Н.А. Корчевин;

д-р геол.-минерал. наук, проф. Е.Т. Бубнов

Бычинский В.А., Исаев В.П., Тупицын А.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Ч. 1. Теория и методология физико-химического моделирования: Учеб. пособие. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2004. – 131 с.

В учебном пособии систематизированы и определены основные понятия химической термодинамики, кратко изложены важнейшие принципы методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов, основанные на минимизации свободной энергии Гиббса. Теоретические основы представлены с минимально возможным использованием математики. Это делает пособие доступным подавляющему большинству читателей, которые предполагают в будущем заниматься численным решением термодинамических задач.

Предназначено для студентов дневного обучения специальности 01.15.00 – Геология и геохимия горючих ископаемых. Может быть полезно студентам вузов и научным работникам, уже овладевшим основами физики, высшей математики и химической термодинамики, которые найдут в нем конкретные примеры решения практических задач.

Библиогр. 174 назв. Ил. 10. Табл 10.

© Бычинский В.А., Исаев В.П., Тупицын А.А., 2004

© Иркутский государственный университет, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПОНЯТИЕ О МОДЕЛИРОВАНИИ И МОДЕЛЯХ В ГЕОХИМИИ	13
2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	17
2.1. Основные понятия и определения	17
2.2. Основные законы термодинамики	26
2.3. Используемые величины и фундаментальные уравнения	29
2.4. Полезные формальные соотношения	35
2.5. Термодинамические потенциалы, физические константы, единицы измерения, обозначения, стандартные состояния	36
3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНЫХ МНОГОФАЗНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	38
3.1. История развития методов физико-химического моделирования	38
3.2. Физико-химическое моделирование и эксперимент	49
3.3. Методические и теоретические вопросы физико-химического моделирования в геохимии	50
3.4. Минимизация энергии Гиббса	52
3.5. Открытые и закрытые системы по Д.С. Коржинскому	56
3.6. Принцип частичного равновесия и алгоритм расчета необратимой эволюции геохимических систем	64
3.7. Обратные физико-химические задачи в геохимии и петрологии	69

4. ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ	73
4.1. Постановка задачи	73
4.2. Исходные данные	74
4.3. Исходные термодинамические данные	75
4.3.1. Методы получения исходных термохимических данных	75
4.3.2. Расчет эмпирических коэффициентов уравнения теплоемкости	78
5. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ	83
5.1. Физико-химические модели процессов преобразования вещества в допланетном облаке	83
5.2. Модели газовых оболочек Венеры и Марса	87
5.3. Термодинамические модели системы C–H–N–O–S в <i>PT</i> -условиях земной коры, верхней мантии и космогонических условиях	92
5.4. Физико-химическое моделирование образования природных газов и термодинамическая устойчивость жидких углеводородов	98
5.4.1. Термодинамические факторы равновесия углеводородных систем	98
5.4.2. Моделирование процессов нефтегазообразования в осадочных породах	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	117

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A, B, C, \dots, J, \dots – символы веществ;
 A – свободная энергия Гельмгольца;
 b – сумма мольных количеств независимых компонентов системы
(вектор b);
 C – истинная мольная теплоемкость;
 \bar{C} – средняя мольная теплоемкость;
 C_V – изохорная теплоемкость;
 C_P – изобарная теплоемкость;
 f – фугитивность газа;
 G – свободная энергия Гиббса;
 H – энтальпия;
 k – постоянная Больцмана;
 l – совершаемая системой работа;
 m – мольное количество компонента в системе;
 P – давление;
 Q – тепловой эффект реакции;
 q – теплота, выделяющаяся в системе или подводимая к ней;
 R – универсальная газовая постоянная;
 S – энтропия;
 T – температура, К;
 t – температура, °С;
 U – внутренняя энергия;
 V – объем;
 W – термодинамическая вероятность состояния системы;
 μ – химический потенциал;
 v – степень протекания процесса (реакции);
 n – действительное число;
 i – целое число.

ВВЕДЕНИЕ

Общей тенденцией стремительного развития современной геохимии является решительный переход в ней от преимущественно химико-аналитической, по существу сравнительно-описательной характеристики геологических объектов, к изучению тех процессов, которые управляют загадочными метаморфозами вещества в недрах и на поверхности нашей планеты. Научную ценность химико-аналитического материала, количественным показателям которого еще недавно придавали первостепенное значение, предпочитают рассматривать с позиций новизны этого материала в раскрытии закономерностей природных процессов.

Смещение фундаментальных научных интересов в геохимии от сбора и накопления аналитической информации к проникновению в тайны процессов преобразования, миграции и эволюции вещества на теоретическом уровне строгих положений химической термодинамики объективно продиктовано естественным ходом развития геохимии как наиболее точной области человеческого знания в комплексе наук о Земле. При таком подходе дальнейший рост научного потенциала геохимии зависит уже не столько от тех дорогостоящих усилий, которые направлены на увеличение общей суммы аналитических данных, сколько от глубины и строгости синтеза всей совокупности полевой, аналитической и экспериментальной информации в самой геохимии, геологии, геофизике и в смежных областях знания.

В этой связи весьма знаменательно высказывание академика А.П. Виноградова. В статье, посвященной перспективам дальнейшего прогресса геохимии, А.П. Виноградов с присущим ему тонким чувством безошибочного выбора новых магистралей исследования писал, что главной задачей геохимии в настоящее время является «... разработка физико-химической теории геохимических процессов. А это значит – усиление исследований геохимиками в области *эксперимента и моделирования процессов*. Без этого не будет никакой теории процесса, а следовательно, и науки».

Решающее влияние на широкое применение методов физико-химического анализа минеральных равновесий у нас и за рубежом оказали классические работы академика Д.С. Коржинского. Им сформулированы феноменологические принципы дифференциальной подвижности компонентов и локально-мозаического равновесия, на основе которых разработана теория приложения химической термодинамики Дж. Гиббса к специфическим условиям природных минеральных систем, не имеющих прямой аналогии в химико-технологических и лабораторных системах. Д.С. Коржинский показал принципиальную возможность применения метода Дж. Гиббса к изучению физико-химических условий минералообразования с учетом тех дополнительных ограничений, которые следуют из феноменологических принципов дифференциальной подвижности и локально-мозаического равновесия.

Методы физико-химического моделирования (ФХМ) эффективны лишь при их систематическом использовании. Между тем, в физико-химических исследованиях в геохимии отмечается значительный, недопустимый для современной науки, разрыв между теми потенциальными возможностями, которые открывают физико-химические модели, и действительным уровнем их применения. Причины отставания в известной степени объясняются тем, что методика термодинамического моделирования создавалась в геохимии в 50-х – начале 60-х годов XX века. В то время не ставилась специальная задача проведения широкой программы физико-химического моделирования с помощью ЭВМ. И сегодня применение компьютера, в лучшем случае, ограничивается чисто вспомогательными операциями, например, расчетом адиабатической температуры и давления. В то же время сама программа физико-химических исследований продолжает строиться на методологически устаревшей домашинной основе.

Богатый опыт использования компьютеров в научных целях убедительно показывает, что решение с их помощью старых задач в научном отношении малоэффективно. Качественно новому инструменту научных исследований должен соответствовать и качественно новый уровень решаемых задач, характери-

зующихся несравненно более сложной инфраструктурой, большей размерностью.

Исходя из сказанного выше, зададим себе вполне закономерный вопрос: какую информацию может дать применение методов химической термодинамики в геохимии нефти и газа? Прежде чем тратить время на изучение нового средства исследования, стоит задуматься: есть ли основания полагать, что с помощью химической термодинамики геолог получит возможность взглянуть на известные факты с других позиций, под иным ракурсом? Или удастся только подтвердить тривиальные геохимические истины, известные и без химической термодинамики? Очевидно, что требуется провести инвентаризацию тех задач нефтегазовой геохимии, где применение физико-химического моделирования наиболее перспективно.

Безусловно, первая и самая принципиальная проблема – доказательство термодинамической возможности или невозможности синтеза высокомолекулярных углеводородов в геотермобарометрическом поле литосферы из простых составляющих: водорода, метана, углекислоты и твердого углерода. В частности, надо обязательно включить в модель углеводороды вместе с горными породами и подземными водами; применить режимы расчета равновесного состава не только в изобарно-изотермических условиях, но и в условиях, когда фактором состояния системы является объем, т.е. в изохорических условиях.

Широкое использование методов химической термодинамики в решении проблем нефтегазовой геохимии характерно для работ Э.Б. Чекалюка [93]. Однако эти, в целом интересные и безусловно нужные теоретические исследования, страдают некоторой однобокостью постановки задачи и узостью приложения законов и средств химической термодинамики к геологическим процессам.

Серьезнейшим постановочным ограничением моделей Э.Б. Чекалюка, изучавшего стабильность углеводородных систем, является введение кроме температуры и давления еще одного независимого (по Д.С. Коржинскому) фактора состояния системы

– химического потенциала углерода. Схема расчета построена на допущении, что углеводороды равновесны с твердым углеродом, который всегда присутствует во вмещающих породах. В физико-химическом моделировании методом минимизации термодинамических потенциалов дополнительное условие об обязательном равновесии с углеродом становится излишним. Будет появляться углерод в равновесном составе или нет, определяется не «навязанным» ограничением, а естественными факторами состояния – температурой, давлением и валовым составом системы. Жидкие и газообразные углеводороды потому и существуют в осадочном чехле (до глубины 8–15 км и до 300 °С), что их равновесие с твердым углеродом здесь не достигается. Поэтому, если выдвинуть альтернативное допущение, вполне обоснованное геохимически, о том, что нижний уровень химического потенциала углерода в условиях осадочного чехла определяется не графитом, а химическим потенциалом независимого компонента мультисистемы – углерода, то в этом случае были бы получены совершенно иные результаты.

К общегеохимической проблеме относится задача определения физико-химической эволюции органического вещества (ОВ) в различных геодинамических обстановках и с различным исходным составом ОВ – источника нефти. Здесь важно определить термодинамически равновесные пути эволюции и те отклонения от них, которые порождают реальное многообразие составов жидких и газообразных углеводородов.

Специальную проблему составляет группа вопросов, связанных с физико-химическими процессами в системе «вмещающие породы – нефтяные углеводороды – газовые залежи – подземные воды». Несмотря на большой фонд накопленной в последние два десятилетия геолого-геохимической информации по подземным водам, физико-химическая теория их образования, эволюции и взаимодействия с вмещающими породами не разработана.

Хотя число научных исследований, посвященных изучению метастабильного и равновесного состояния природных углеводо-

родов огромно, в целом вопрос о происхождении нефти не разрешен [63, 65, 69, 77]. Главной причиной незавершенности этих исследований является отсутствие эффективного метода моделирования физико-химических процессов.

Выделим ряд ключевых, хорошо сформулированных вопросов, на которые нет столь же четких и ясных ответов, опирающихся на результаты количественного изучения физико-химических моделей.

С помощью ФХМ может быть проанализирован весь комплекс физико-химических процессов, вызванных внедрением магматических пород в осадочную толщу с ее залежами твердых, жидких и газообразных углеводородов, солевыми горизонтами и подземными водами. Процессы нефтегазообразования протекают в среде водонасыщенных вмещающих пород. Атмосфера, поверхностные и подземные воды, углеводороды, горные (осадочные) породы вступают между собой в сложные физико-химические взаимодействия, интенсивность и степень завершенности которых определяются геологическими условиями и длительностью процесса.

Следовательно, геохимическое изучение нефтегазовых площадей должно сопровождаться решением физико-химических задач, постановка которых связана с вопросами формирования подземных вод, взаимодействием с вмещающими породами и углеводородами, а также тем воздействием, которое оказывают на подземные воды разведка и эксплуатация месторождений.

Перспективно применение ФХМ и в анализе тепловых аномалий геохимических полей. С его помощью можно определить тот дополнительный вклад, который вносят экзотермические процессы необратимого преобразования углеводородов в горных породах.

Физико-химическое моделирование является незаменимым средством исследования проблем геоэкологии и охраны окружающей среды. С одной стороны, оно может использоваться в проектировании промышленных технологий и методов утилизации отходов, с другой – позволяет определить закономернос-

ти взаимодействия соизмеримых по масштабу геохимических и технологических циклов в системах «окружающая среда – антропогенное воздействие». К ним, в частности, относятся взаимодействия продуктов нефтегазодобычи с атмосферой, дождевыми, поверхностными, грунтовыми и подземными водами, естественными и искусственными водоемами, промышленными и жилыми сооружениями.

Практическое применение ФХМ в инженерных приложениях – это недоступные ранее по точности и надежности расчеты составов газовых смесей, продуктов сжигания углеводородов; определение давления газов, нагреваемых в закрытых объемах; расчет температур горения, температуры и давления взрыва; регулировки и оптимизации водно-солевых балансов в процессах растворения, переноса, испарения, конденсации, смешения, нагревания, охлаждения и взаимодействия с другими системами. Такие задачи постоянно возникают в процессе поисков, разведки и эксплуатации нефтегазоконденсатных месторождений. Это, например, задачи приготовления промывочных жидкостей и их взаимодействия с вмещающими породами; задачи расчета газонасыщенности и газовыделения; определение температуры и продуктов горения в газовых факелах.

ФХМ не требует увеличения числа отобранных проб или числа аналитических определений. Задача ФХМ состоит в более глубокой интерпретации на основе строгих законов химической термодинамики уже существующих фактических данных. С помощью ФХМ мы в состоянии воссоздать модель эволюционного процесса, понять, почему он шел именно в этом направлении. ФХМ выявляет физико-химическую детерминанту процесса, отсекая термодинамически невероятные варианты развития. Одно из главных преимуществ ФХМ – возможность сделать точный вывод из ограниченно-го числа исходных предположений.

В России начало разработки термодинамических методов моделирования связано с именами И.К. Карпова, Ю.В. Шварова, Б.Н. Рыженко, Г.А. Канторовича и др. На основе метода минимизации свободной энергии геохимических систем были раз-

работаны первые программные средства изучения физико-химических процессов в нашей стране. Прежде всего, это программный вычислительный комплекс «Селектор», созданный под руководством И.К. Карпова. Использование этих программных средств показало, что, несмотря на определенные трудности моделирования реальных задач геохимии нефти и газа, они обладают целым рядом неоспоримых достоинств. Поэтому основной задачей настоящего пособия является обучение студентов высших учебных заведений методам физико-химического моделирования на хорошо подобранных учебных примерах с подробными численными выкладками, что существенно облегчает усвоение сложных и абстрактных понятий химической термодинамики. Использование методов компьютерного моделирования закладывает глубокое понимание проблем геохимии нефти и газа не через отвлеченные понятия, а путем постановки, решения и анализа конкретных физико-химических задач.

1. ПОНЯТИЕ О МОДЕЛИРОВАНИИ И МОДЕЛЯХ В ГЕОХИМИИ

Моделирование – это метод изучения объекта или процесса, в ходе которого исследуется не сам объект, а некоторая вспомогательная, созданная нами система, называемая моделью [4]. Модель должна обладать свойством адекватности и адаптивности к исследуемым процессам в отношении некоторых заданных критериев.

Использующиеся в настоящее время в геохимии модели можно разделить на два типа:

Первый – модели «фотографические», фиксирующие какие-то определенные физико-химические качества геологического объекта. Такими моделями могут быть геохимические карты, разрезы и т.д. Эти модели могут быть использованы только для качественного прогноза геохимических явлений (рис. 1.1).

Второй – модели «генетические», позволяющие рассчитывать геохимические явления и прогнозировать их. Такие модели выражаются различными количественными зависимостями и формулами. В основе этих моделей лежат принципы точных фундаментальных наук: физики, химии, математики. Термодинамические модели являются именно генетическими, т.к. они дают возможность прогнозировать геохимические явления на основе точных фундаментальных законов химической термодинамики.

Исходя из общей теории моделирования и управления, можно сформулировать общие требования к прогностическим геохимическим моделям:

– модель должна соответствовать современному научному уровню знаний о процессах, происходящих в геохимических системах;

– модель должна находиться в определенном соответствии с самим познаваемым объектом в отношении определенных заданных критериев, т.е. обладать свойством адекватности;

– в ходе прогнозирования модель должна быть способной замещать по определенным критериям сам объект, а реакции модели на внешнее возмущение должны быть подобны реальным природным реакциям (свойство адаптивности).

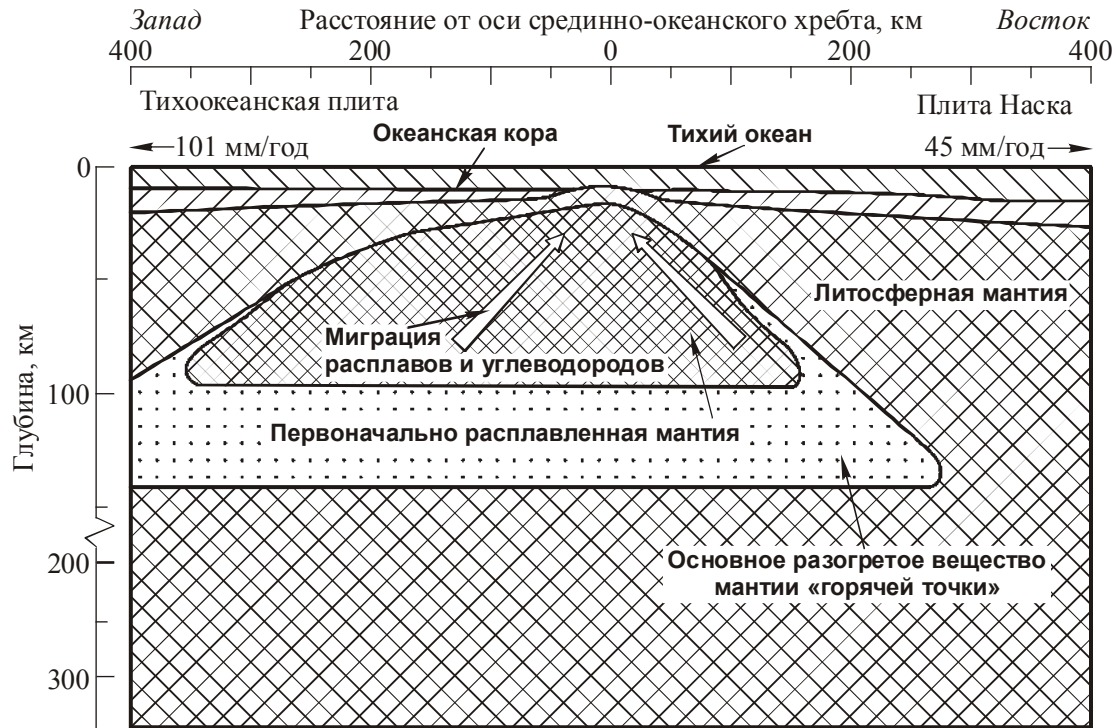


Рис. 1.1. Схематический разрез верхней мантии под Восточно-Тихоокеанским поднятием в районе зарождения Эль-Ниньо и в центре озоновой аномалии

Построение термодинамической (далее физико-химической) модели начинается с формирования качественной геологической (геохимической) модели процесса. Она включает в себя теоретические представления о процессе, конкретные природные и экспериментальные данные, может описывать как процесс в целом, так и отдельные явления. Только знание реальной геологической обстановки (результатов химических анализов, структуры объектов, минеральных составов и т.д.) определяет постановку задачи моделирования и пределы применимости любой теоретической модели.

Физико-химическая модель отражает взаимосвязи компонентов геологической модели с помощью термодинамических соотношений (в том числе условий химических равновесий), динамики тепломассопереноса, кинетики химических взаимодействий.

Математическая модель количественно описывает соотношения физико-химической модели с помощью систем уравнений и ограничений (условия минимальности термодинамического потенциала, уравнения тепломассопереноса, кинетические ограничения и др.) и включает в себя алгоритмы ее решения.

Численное моделирование позволяет количественно исследовать физико-химическую модель процесса, а при наличии нескольких альтернативных моделей выбрать модель, наиболее адекватно отражающую реально наблюдаемые закономерности. Несоответствие результатов численного моделирования и данных по реальному прототипу заставляет развивать физико-химическую модель или корректировать геологическую модель процесса.

В настоящее время методом ФХМ может решаться широкий круг задач. Перечислим наиболее типичные из них:

1. Расчет равновесных форм миграции элементов в различных средах.

2. Определение растворимости минералов и количества твердой фазы, которое может быть осаждено из раствора при заданных условиях или их изменении.

3. Определение устойчивости ассоциации минералов, равновесной с данным водным раствором и газовой фазой, или наоборот, состава раствора, равновесного с заданной ассоциацией фаз.

4. Зависимость фазового состава системы и химического состава раствора от независимых параметров состояния системы.

5. Моделирование природных процессов: реконструкция условий равновесного образования тяжелых углеводородов и решение вопроса о границах их метастабильной устойчивости в условиях земной коры; изучение процессов формирования природных водных растворов в системе «порода – органическое вещество – раствор – газ»; изучение метасоматической зональности гидротермальных месторождений, процессов формирования коры выветривания и др.

6. Различные технические и технологические задачи: извлечение полезных компонентов из современных гидротермальных растворов; процессы выщелачивания рудных компонентов при переработке руды; солеотложение в нефтяных скважинах и геотермальных установках и др.

7. Вспомогательные задачи: планирование эксперимента (моделирование систем для предварительного выявления узловых точек и последующей экспериментальной проверки); проведение численного эксперимента с целью интерпретации данных опытов, экстраполяции и проверки качества исходных термодинамических данных; получение новых термодинамических данных путем обработки эксперимента (решение обратной термодинамической задачи).

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В самом широком смысле термодинамика – это наука о превращениях различных видов энергии при тех взаимодействиях между телами, которые ограничиваются только тепловым обменом и работой. В более узком понимании термодинамика изучает общие термические свойства вещества при равновесии и закономерности, характеризующие процесс приближения к равновесию.

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Для вывода закономерностей химической термодинамики необходимо знать начальное и конечное состояние системы, а также внешние условия, при которых протекает процесс.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Система – совокупность материальных тел, имеющих границу раздела с внешней средой. Эту границу устанавливают согласно реальным особенностям системы, например: объем жидких углеводородов, часть расплава или горной породы, т.е. границы системы определяются задачей исследования. В зависимости от рассматриваемого явления система может быть различного размера, но она всегда должна состоять из большого числа частиц, т.е. быть макроскопической, т.к. только для макроскопических систем можно оперировать такими понятиями, как температура, давление, теплота и некоторыми другими.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется *состоянием системы*. В термодинамике обычно рассматриваются те свойства, которые могут быть однозначно выражены через функции температуры, давления и концентрации веществ системы. Такие свойства называются *термодинамическими*; они являются частью общих свойств (физических и химических) системы.

Термодинамические свойства связаны между собой: если будет изменяться какое-либо одно из термодинамических свойств, то

одновременно будут изменяться и другие свойства системы. Для полного описания состояния системы бывает достаточно знать некоторое наименьшее число термодинамических свойств, которые можно рассматривать как внутренние *параметры системы* (параметры состояния системы).

Параметры – величины, при помощи которых может быть однозначно описано состояние термодинамической системы. Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы (температура, давление, объем, внутренняя энергия и т.д.). Среди свойств системы различают экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные – параметры, обладающие свойством аддитивности. Это объем, энтропия, масса и др. Так, объем системы равен сумме объемов фаз, а масса системы – сумме масс фаз и т.д.

Интенсивные – параметры, не зависящие от массы или числа частиц (температура, давление, химический потенциал, концентрация, плотность и др.). Такие параметры не аддитивны. Так, разделив любую изотермическую систему на отдельные части, получим одинаковые температуры в каждой.

Параметры состояния, поддающиеся непосредственному измерению, принято считать основными. К ним относятся температура, давление, плотность, концентрация, объем. Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие параметры обычно рассматриваются как функции основных. Термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не свидетельствуя о предшествующих состояниях. При переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным ее состоянием, т.е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. Однако, если скорость изменения внешних условий больше, чем скорость достижения равновесия самой системой, то положение о независимости изменения свойств системы от пути перехода не соблюдается. Например, в случае быстрого охлаждения расплава образуется аморфная фаза (стекло), медленного – кристаллы.

Исходя из характера взаимодействия термодинамических систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные.

Открытой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называется система, в которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Частично закрытой называется система, в которой присутствует обмен с окружающей средой энергией, а также некоторыми из *независимых компонентов* (см. далее).

Изолированной называется такая система, объем которой остается постоянным и которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Фаза – совокупность всех частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отделенных от других частей системы некоторой поверхностью (например: смесь газов – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 и т.д.; водный раствор – HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2^0 , Na^+ , CaCl^+ , H_2O и т.д.; твердый раствор – карбонаты CaCO_3 , FeCO_3 , MgCO_3 ; однокомпонентная фаза кристобалит – SiO_2).

Система называется *гомогенной* (однородной), если она состоит из одной фазы. *Гетерогенная* система обязательно содержит несколько фаз. Система, включающая в себя вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях, например «лед – пар – вода (жидкость)», называется *гетероагрегатной*.

Мультисистема. Под термодинамической мультисистемой будем понимать конечную совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые априори могут находиться в равновесии друг с другом в данной, ограниченной сверху и снизу, области изменения температуры, давления и общего химического состава системы. Какие именно фазы и составляющие их компоненты, и в каких количествах из этой совокупности будут представлять равновесный состав при данных фиксированных значениях температуры, давления и химического состава системы, заранее неизвестно. Опреде-

ление равновесного фазового и компонентного состава является главной задачей физико-химического моделирования в геохимических и петрологических исследованиях. В общем случае понятие *мультисистема* является расширенной трактовкой термина *система* и употребляется только в том случае, когда рассматриваются *мегасистемы*. Будем использовать оба термина как эквивалентные выражения одного и того же понятия.

Мегасистема. Под мегасистемами будем подразумевать химически взаимодействующие природные и геотехнические системы (называемые иногда резервуарами – мультисистемами), связанные между собой прямыми, обратными и сквозными потоками вещества и энергии. Пример мегасистемы, описывающей эволюцию углеводородного флюида, показан на рис. 2.1.

Независимые компоненты или стехиометрические единицы представляют наименьшее число тех стехиометрических составляющих, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фаз системы путем их линейной комбинации с положительными коэффициентами. Стехиометрические единицы представляют стехиометрический базис для всех компонентов и фаз системы. Стехиометрическими единицами могут быть элементы, окислы или более сложные стехиометрические ингредиенты. Таким образом, стехиометрические единицы являются независимыми компонентами в определении Дж. Гиббса [12].

Зависимыми компонентами системы называют индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для описания всех фаз системы, находящейся в равновесном состоянии. Так, H_2O (*жидкость*), H_2O (*газ*) и H_2O (*лед*) являются зависимыми компонентами. Зависимые компоненты, имеющие одинаковую стехиометрическую формулу, рассматриваются как разные компоненты. Например, различаются структурными особенностями полиморфные модификации Al_2SiO_5 , являющиеся двумя различными зависимыми компонентами (табл. 2.1).

Следует помнить, что возможны модели, в которых в качестве стехиометрических единиц могут быть выбраны окислы (или более сложные структурные единицы), если предполагается, что в

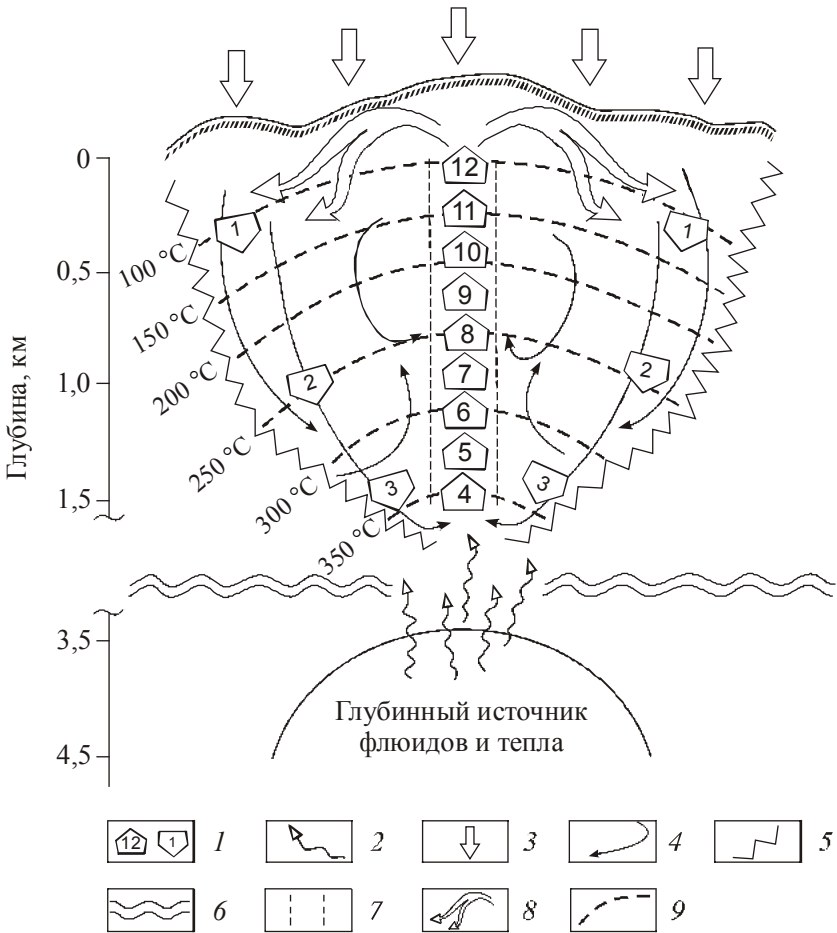


Рис. 2.1. Обобщенная схема многорезервуарной термодинамической модели вулканогенно-гидротермальной рудообразующей системы эпитермальных золотосеребряных месторождений Северо-Востока Азии: 1 – резервуары с номерами; 2 – восходящий поток глубинного флюида; 3 – метеорные воды; 4 – нисходящий поток инфильтрационных вод; 5 – границы гидротермальной системы; 6 – граница, отделяющая область гидростатического давления от нижней области с преобладанием литостатического давления; 7 – трещиноватый канал, по которому происходит транзит восходящих потоков гидротермальных растворов; 8 – разгрузка гидротермальных растворов в режиме рассеяния и растекания; 9 – изотермы

Таблица 2.1

Фазы, зависимые и независимые компоненты

Фазы	Зависимые компоненты	Независимые компоненты						<i>e</i>
		Al	Ca	C	Si	O	H	
Водный раствор	Al^{+3}	1						+3
	$Al(OH)_3^0$	1				3	3	0
	Ca^{+2}		1					+2
	$CaOH^+$		1			1	1	+1
	SiO_2^0				1	2		0
	H_2O^0						1	2
Газ	CO_2			1		2		0
	O_2					2		0
Кальцит	$CaCO_3$		1	1		3		0
Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	2	3		3	12		0
Андалузит	Al_2SiO_5	2			1	5		0
Силлиманит	Al_2SiO_5	2			1	5		0

системе исключается образование самородных элементов или бескислородных газов, например, при изучении горных пород.

Термодинамические системы могут находиться в различных состояниях.

Неравновесным называется такое состояние, при котором в системе происходит или может в любой момент начаться одностороннее, направленное изменение ее параметров вследствие их несоответствия с параметрами состояния среды. Такое изменение параметров выражается протеканием в системе тех или иных направленных процессов, не допускающих их самопроизвольного изменения в обратную сторону. Разновидностью неравновесного является *стационарное* (установившееся) состояние. В нем система находится без видимого изменения параметров ее состояния благодаря воздействию внешних по отношению к данной системе процессов. Например, постоянный приток болотного газа в атмосферу обуславливает стационарное равновесие – присутствие метана в кислородсодержащей атмосфере.

Равновесным состоянием системы будем называть такое, «которое остается неизменным при одновременной неизменности окружающей среды» [1]. Любое равновесное состояние является в этом смысле динамическим, связанным с протеканием взаимно нейтрализующих, противоположно направленных процессов в самой термодинамической системе в условиях, когда независимые параметры состояния неизменны.

Существуют различные виды равновесных состояний: *стабильное* (устойчивое), *динамическое* (подвижное) и *метастабильное* (неустойчивое) типы равновесий.

Стабильным равновесием будем называть такое, при котором система устойчива как к бесконечно малым, так и к конечным изменениям параметров ее состояния. Другими словами, для вывода системы из состояния стабильного равновесия необходима затрата работы (энергии).

Динамическое равновесие следует рассматривать как разновидность стационарного. В данном случае подчеркивается, что установление равновесия зависит от скорости процессов, протекающих в системе, или соразмерности скоростей процессов с потоками входящих и выходящих веществ.

Метастабильное состояние систем устойчиво к бесконечно малым изменениям параметров состояния. В неустойчивом равновесии система чутко реагирует на любое изменение параметров внешней среды и переходит в зависимости от характера их изменения к стабильному равновесию или неравновесному состоянию. Примером таких состояний могут служить углеводородные системы (нефть и газ), взрывчатые вещества, метастабильные в условиях земной поверхности.

Итак, из вышесказанного можно сделать важный вывод: термодинамический процесс есть всякое преобразование системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Для построения формальных термодинамических моделей в принципе достаточно использования всего девяти переменных: давления P , объема V , температуры T , внутренней энергии U , энтропии S ,

свободной энергии Гиббса G и энтальпии H , энергии Гельмгольца – A и вектора b – химического состава системы.

Чтобы корректно построить физико-химическую модель, необходимо четко определить независимые параметры состояния, поскольку именно они определяют условия равновесия системы.

Поясним это положение более подробно. Геохимические объекты подчинены определенным термодинамическим условиям существования. Поэтому выделение в них независимых и зависимых параметров не является произвольным, а диктуется характером тех процессов, которые допускаются условиями существования природных систем. Д.С. Коржинский [55] независимые параметры природных систем называл факторами их равновесия или состояния. По набору факторов равновесия он выделил четыре типа систем, равновесие в которых определяется минимальными значениями четырех термодинамических потенциалов: $G(T, P)$ – изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса; $A(T, V)$ – изохорно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гельмгольца; $U(S, V)$ – изохорно-изоэнтروпический потенциал, или внутренняя энергия в изохорических условиях и $H(S, P)$ – изобарно-изоэнтропический потенциал, или энтальпия. К этим четырем потенциалам следует добавить: $-S(H, P)$ – энтропию со знаком минус в изобарных условиях и с фиксированной энтальпией [119] и $-S(U, V)$ – энтропию со знаком минус в изохорических условиях и с фиксированной внутренней энергией. Знак минус указывает на то, что равновесие в данном случае определяется максимальным значением энтропии, но, поменяв знак потенциала, мы можем минимизировать его значения. В круглых скобках термодинамических потенциалов указаны независимые факторы состояния систем: T – температура, P – давление, V – объем, S – энтропия, H – энтальпия, U – внутренняя энергия. Кроме того, в качестве независимого параметра состояния системы выступает вектор b , компонентами которого являются мольные количества независимых компонентов, иначе говоря, химический состав.

С помощью перечисленных потенциалов можно моделировать основные типы равновесных состояний, реализуемых как в природных, так и в техногенных системах. Такие равновесные состояния определяются тепловыми, химическими и механическими процессами без учета электрических, магнитных, поверхностных, гравитационных сил.

В обычных условиях гипергенных, гидротермальных, метаморфических и магматических процессов факторами равновесия являются температура и давление. Поэтому большинство этих процессов моделируется с помощью изобарно-изотермического потенциала $G(T, P)$.

Потенциал Гельмгольца $A(T, V)$ используется в тех случаях, когда фактором равновесия является не давление, а объем системы. Это процессы изохорического метасоматоза, автоклавный нагрев или охлаждение газов, водного раствора, углеводородных жидкостей и газов в замкнутых объемах вмещающих горных пород, например, в породах.

Одна из возможных областей применения изобарно-изоэнтروпического $H(S, P)$ и изохорно-изоэнтропического $U(S, V)$ потенциалов – расчет изменения состава, температуры и давления газовых струй, истекающих из жерла вулканов, PT -параметров взрывов и горения топлив. Так, скорость газовой струи, выходящей из кратера Везувия в апреле 1906 г., оценивалась в 500 м/сек. Истечение газов из жерла шириной 500 м продолжалось 18 ч и пылегазовый поток достигал высоты 13 000 м. Это типичный пример природного изоэнтропического процесса, аналогичного процессу изоэнтропического расширения газов в техногенных системах [150, 172].

Поясним подробнее. Если требуется определить температуру и состав газового потока с заданным давлением и энтропией – используется изобарно-изоэнтропический потенциал $H(S, P)$, а если необходимо определить температуру и давление газовой струи – минимизируется изохорно-изоэнтропический потенциал $U(S, V)$. Для того чтобы оценить температуру, давление и состав продуктов взрывных геохимических процессов (истечение вулканических газов, детонация шахтных газов и восходящих углеводородных

флюидов), необходимо минимизировать минус энтропию с фиксированным объемом и внутренней энергией природной системы $-S(U, V)$. Определение температуры в системах с заданным давлением и теплосодержанием (смещение, охлаждение, нагрев, горение) возможно с помощью минимизации минус энтропии в изобарных условиях с фиксированной энтальпией $-S(H, P)$. В магматических процессах давление может определяться также и внешними условиями, но температура зависит от энтропии или энтальпии магмы и режима ее кристаллизации. Поэтому фактором равновесия магматических систем, в зависимости от условий их существования, может быть давление и энтропия $H(S, P)$ или давление и энтальпия $-S(H, P)$.

Напомним, что при постоянных температуре и давлении движущей силой всех процессов является изобарно-изотермический потенциал. В 1961 г. комиссия по систематике и номенклатуре чистой и прикладной химии рекомендовала называть эту величину свободной энергией Гиббса и обозначать G . В состоянии равновесия изменение свободной энергии равно нулю.

2.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии. Его простейшая формулировка для изолированной системы имеет вид

$$U = \text{const}, \quad (2.1)$$

где U – внутренняя энергия, являющаяся функцией состояния.

Однако в практическом смысле формула (2.1) бесполезна, т.к. невозможно определить абсолютное значение энергии, которая представляет собой скалярную меру движения и характеризует потенциальную способность системы передать это движение в виде теплоты или работы окружающей среде. В действительности можно найти лишь изменение энергии в процессе взаимодействия рассматриваемой системы с другими телами. Поэтому распространенной стала следующая формулировка первого закона термодинамики:

$$dU = dq - dl, \quad (2.2)$$

где q – теплота, передаваемая системе; l – совершаемая системой работа.

Знаки в (2.2) выбраны в соответствии с принятой в отечественной литературе предпосылкой, что положительными считаются теплота, передаваемая системе, и работа, производимая системой.

Согласно *второму закону* изолированные, т.е. не обменивающиеся с окружающей средой ни энергией, ни веществом системы, стремятся к состоянию равновесия. Это состояние характеризуется равенством во всех точках температур (тепловое равновесие), давлений (механическое равновесие) химических потенциалов (химическое равновесие) и любых потенциалов или сил, благодаря разности которых могут возникнуть какие-либо потоки вещества или энергии.

Термодинамическое равновесие означает отсутствие макроскопических потоков. Микроскопические частицы (молекулы, свободные электроны, ионы) находятся в непрерывном движении и обмениваются энергией; имеют место элементарные (отдельных частиц) химические взаимодействия и фазовые переходы. Но на макроуровне система остается неизменной. Все происходящие на микроуровне движения усредняются в пространстве и времени и не влияют на поведение системы в целом. Таким образом, стремление к равновесию можно по Клаузиусу интерпретировать как стремление к состоянию, когда система теряет способность к изменениям, к осуществлению каких-либо процессов развития или деградации.

Поскольку состояние равновесия изолированной системы соответствует максимуму ее энтропии, являющейся мерой хаоса, неопределенности, второй закон термодинамики можно сформулировать в виде неравенства

$$dS \geq 0, \quad (2.3)$$

где S – энтропия.

Так как функция состояния S для равновесных обратимых процессов была получена Клаузиусом как интеграл выражения

$$dS = \frac{dq}{T}, \quad (2.4)$$

где q – выделяющаяся в системе или подводимая к ней теплота, то (2.3) преобразуется к виду

$$dS \geq \frac{dq}{T}. \quad (2.5)$$

Из трактовки Больцманом состояния равновесия как состояния с наибольшей вероятностью и раскрытой им зависимости

$$S = k \ln W, \quad (2.6)$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность состояния;

следует вероятностная трактовка второго закона, которая сводится к тому, что термодинамические системы стремятся к переходу в более вероятное состояние.

Логарифмический характер зависимости (2.6) объясняется аддитивностью энтропии, т.е. тем, что для системы, состоящей из n частей, энтропия

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n,$$

а также тем, что вероятность состояния системы представляет собой произведение вероятностей соответствующих состояний частей, т.е.

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_n.$$

Второй закон определяет направление эволюции изолированных систем. Если мысленно разделить изучаемую изолированную систему на отдельные части и зафиксировать условия взаимодействия между ними, то, исходя из второго закона, можно найти условия равновесия этих частей. При разделении изолированных систем согласно принятой в термодинамике классификации образуются закрытые (обменивающиеся с окружающей средой энергией, но не обменивающиеся веществом) и открытые (для которых имеет место обмен веществом) системы.

Третий закон утверждает, что энтропия химически однородного вещества конечной плотности при абсолютном нуле температуры равняется нулю, т.е.

$$S_{T=0} = 0, \quad (2.7)$$

а состояние с $T = 0$ недостижимо. Установление точки отсчета для энтропии позволяет правильно определять изменения в ходе физико-химических процессов других, связанных с энтропией, термодинамических функций состояния.

2.3. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В химической термодинамике одной из важнейших величин является *внутренняя энергия* U рассматриваемой системы. Этим термином обозначается величина, которая характеризует общий запас энергии системы, включая в себя энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергию вращения атомов в молекулах, энергию, заключающуюся в ядрах атомов, и другие виды энергии, но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения.

Взаимодействие частей изолированной или открытой системы с окружающей средой учитывается с помощью функции H , называемой *энтальпией*:

$$H = U + PV. \quad (2.8)$$

Как видно из формулы, энтальпия включает в себя внутреннюю энергию и потенциальную энергию, определяемую давлением окружающей среды и объемом системы, который находится под воздействием этого давления.

Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния. При рассмотрении процессов, протекающих при постоянном объеме, удобнее пользоваться величиной изменения внутренней энергии, а энтальпия оказывается особо ценной при рассмотрении изобарных процессов.

Для определения ценности энергии, ее способности превращаться из одной формы в другую используются понятия *свободной энергии* и *неспособной к превращениям связанной энергии*. Фор-

мула свободной энергии Гельмгольца имеет вид:

$$A = U - TS. \quad (2.9)$$

Энергия Гельмгольца является энергетической функцией системы, поддерживаемой при заданной температуре. Ее изменение определяет максимальное количество работы, которую система может совершить над окружающей средой. В состоянии равновесия никакая работа невозможна и

$$dA = 0. \quad (2.10)$$

Действительно, максимальному хаосу (S) изолированной системы соответствует минимальное содержание свободной (полезной) энергии в ее частях.

При изучении процессов, в ходе которых одновременно поддерживаются постоянными T и P , удобно использование свободной энергии Гиббса:

$$G = A + PV = H - TS. \quad (2.11)$$

В данном случае работа системы определяется изменением G , а состоянию равновесия соответствует минимальное значение этой функции.

Дальнейшая детализация системы термодинамических величин и понятий связана с необходимостью дифференцированного анализа качественно различных типов работ, которые могут производиться термодинамическими системами над окружающей средой. Ключевым здесь является понятие потенциала.

Потенциал – это функция состояния, вследствие изменения которой системой совершается соответствующий вид работы.

Потенциалы являются производными от энергии, расходуемой на совершение соответствующего вида работы по изменяющейся в процессе этой работы величине (координате). Так же, как и для энергии, для потенциалов физический смысл имеют не абсолютные значения, которые невозможно установить, а разности значений между различными состояниями. Для одного из состояний значения энергетических функций можно принять равными нулю.

Химическая термодинамика использует понятие химического потенциала

Химический потенциал μ характеризует состояние какого-либо рассматриваемого компонента i в фазе данного состава при определенных внешних условиях и определяется равенством

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P},$$

где n_i – число молей i -го компонента.

Химический потенциал зависит от концентрации как данного компонента, так и от концентрации каждого из остальных компонентов данной фазы.

Химический потенциал является величиной, характеризующей способность данного компонента к выходу из данной фазы (путем испарения, растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и т.д.). При фазовом переходе химический потенциал является фактором интенсивности, а фактором экстенсивности служит масса переходящего компонента. Переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, для которой его химический потенциал больше, в фазу, для которой он меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала компонента в первой фазе и увеличением его во второй. В результате этого разность между химическими потенциалами данного компонента в этих двух фазах уменьшается и, когда значения химического потенциала компонента в обеих фазах выравниваются, достигается состояние равновесия.

В общем случае условием равновесия для всех фазовых переходов в любой гетерогенной системе является условие: *при равновесии химический потенциал каждого данного компонента должен быть одинаков во всех фазах системы.*

Действительный компонент – тот, который присутствует в фазах системы хотя бы в исчезающе малых количествах. *Возможный компонент* может присутствовать только в некоторых фазах системы, а в других полностью отсутствует. С термодинамической точки зрения разделение компонентов на действительные и возможные важно потому, что равенство химических потенциалов компо-

нентов системы в условиях ее равновесия справедливо лишь для действительных компонентов. Если же компонент является возможным, то мы уже не можем требовать в данном случае равенства его химического потенциала во всех фазах системы. Можно только утверждать, что возможный компонент сосредоточивается в тех фазах системы, где его химический потенциал становится минимальным [79].

Теплоемкостью системы называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры (при условии, что процесс заключается только в повышении и понижении температуры системы и не включает в себя химических реакций, переходов вещества из одного агрегатного состояния в другое, процессов растворения и т.д.).

Когда теплоемкость относится к 1 г вещества, она называется *удельной теплоемкостью*, к одному молю – *мольной теплоемкостью*. В термодинамических расчетах пользуются мольной теплоемкостью.

В зависимости от условий, в которых происходит нагрев, различают несколько видов теплоемкости. Рассмотрим два наиболее важные из них.

Если вещество нагревается при постоянном объеме, теплоемкость C_V , которой оно обладает, называется *изохорной теплоемкостью*. В этом случае вся сообщаемая веществу теплота увеличивает его внутреннюю энергию, так как при нагревании без изменения объема не производится внешней работы.

Теплоемкость C_P , которой обладает тело, нагреваемое при постоянном давлении, называется *изобарной теплоемкостью*. В этих условиях нагрева, наряду с расходом теплоты на увеличение внутренней энергии вещества, производится еще и работа против внешнего давления вследствие расширения вещества при повышении температуры. Эта работа требует затраты дополнительного количества теплоты, поэтому изобарная теплоемкость всегда больше изохорной.

Различают *истинную* и *среднюю* теплоемкости.

Истинной мольной теплоемкостью C называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{dq}{dT}.$$

Средней мольной теплоемкостью \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1}.$$

Количество теплоты, переданное телу при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии ΔU . Тогда при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.12)$$

Количество теплоты, переданное телу при постоянном давлении, равно приращению энтальпии тела ΔH . Отсюда при постоянном давлении:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.13)$$

Таким образом, по своему физическому смыслу изобарная теплоемкость является мерой изменения величины энтальпии системы с ростом температуры. Изохорная теплоемкость является мерой скорости приращения внутренней энергии при изменении температуры.

Интегрируя (2.12) в пределах от T_1 до T_2 при постоянном объеме, получим:

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (2.14)$$

Аналогичным путем при постоянном давлении получим:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.15)$$

Таким образом, если известна теплоемкость C_p , то можно вычислить разность теплосодержаний вещества при температуре T и при абсолютном нуле, т.е. найти разность $H_T - H_0$. Тогда (2.15) можно записать:

$$H_T = H_0 + \int_0^T C_p dT. \quad (2.16)$$

Согласно второму закону, увеличение энтропии при этом равно:

$$dS = \frac{dH}{T} = C_p d \ln T.$$

Таким образом, если известна теплоемкость, можно найти абсолютную энтропию при температуре T .

Фугитивность – величина, используемая для расчета свойств реальных газов с помощью термодинамических соотношений, выведенных для идеальных газов; введена Г. Льюисом в 1901. Фугитивность f данного газа (компонента газовой смеси) – такая функция давления P , температуры T (и концентрации каждого из компонентов смеси), подстановка которой вместо давления (парциального давления) в термодинамическом уравнении для идеального газа делает их справедливыми и для реального газа при рассматриваемых условиях. Хотя этот прием является формально-математическим, однако он продуктивен, т.к. применение более сложных уравнений состояния реальных газов, во-первых, связано со значительными вычислительными трудностями и, во-вторых, не может обеспечить необходимую точность, поскольку любое уравнение состояния реального газа справедливо лишь в определенном интервале значений P и T .

2.4. ПОЛЕЗНЫЕ ФОРМАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Связь между энтальпией, энтропией и энергией Гиббса для системы определяется следующим соотношением:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T, \quad (2.17)$$

где ΔS – алгебраическая сумма (с учетом стехиометрических коэффициентов) энтропии реагентов.

Основным в термохимии является понятие теплового эффекта (ΔH) – теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химических реакциях, но при этом подразумевается, что V или P постоянны; не совершается никакой работы, кроме возможной при постоянном давлении работы расширения; температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ. Можно определить физический смысл энтальпии следующим образом: разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.

$$Q_P = U_2 + P \cdot V_2 - (U_1 + P \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.18)$$

В справочниках обычно не приводятся все величины тепловых эффектов, измеренных по различным реакциям, а только ΔH образования из элементов (ΔH_f^0 , где индекс f (*formation*) означает образование соединения из элементов при стандартных условиях). Единицы измерения энтальпии: Дж/моль или кал/моль.

Энтропией (S) называется некоторое экстенсивное свойство системы, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы: в самопроизвольном

процессе $dS > \frac{\delta Q}{T}$; в равновесном процессе $dS = \frac{\delta Q}{T}$; в несо-

произвольном процессе $dS < \frac{\delta Q}{T}$. Самопроизвольные процессы

идут с ростом энтропии. Единица измерения энтропии: Дж/(К·моль) или кал/(К·моль).

Для описания систем с помощью термодинамических потенциалов необходимо определить стандартное состояние, которое

должно служить началом отсчета для этих функций, т.к. в большинстве случаев мы имеем дело с относительным изменением их величин. Введение стандартного состояния позволяет перейти от безмасштабного описания к количественным характеристикам. За стандартное состояние газа принимают при каждой температуре гипотетическое состояние идеального газа, фугитивность которого при этой температуре равна 1 бар. Стандартное состояние обозначается верхним индексом 0.

За стандартное состояние чистой конденсированной фазы принимают состояние вещества, находящегося при данной температуре под давлением 1 бар в равновесии со своим насыщенным паром.

В случае растворенного вещества за стандартное состояние принимают гипотетическое состояние раствора единичной концентрации, обладающего свойствами идеального раствора. В качестве шкалы концентраций в термодинамических расчетах используется моляльная шкала: n моль/кг H_2O .

Для того чтобы сравнивать энтальпии и свободные энергии веществ, можно воспользоваться их изменениями от единого начала отсчета. Условно принимается, что стандартная энтальпия образования и стандартная свободная энергия образования простых веществ равны нулю. Простые вещества должны быть взяты в том агрегатном состоянии, в котором они являются термодинамически устойчивыми при выбранных условиях.

2.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ, ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Энтальпию и свободную энергию сложного вещества в стандартном состоянии определяют как изменение энтальпии или свободной энергии его образования из простых веществ (элементов) и обозначают: $\Delta H_{f,298,15}^0$ и $\Delta G_{f,298,15}^0$. Энтропия в стандартном состоянии обозначается $S_{f,298,15}^0$. Во всех современных справочниках зна-

чения термодинамических потенциалов индивидуальных веществ даются для одних и тех же (стандартных) температур и давлений ($P = 1 \text{ атм} = 1,013 \text{ бар} = 10,34 \times 10^4 \text{ Па}$).

Приведем некоторые сведения об использованных здесь физических постоянных, единицах измерения и обозначениях:

T – температура в Кельвинах (К);

t – температура в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$);

P – давление в атмосферах или барах;

град – градус;

кал – термодинамическая калория, внесистемная единица теплоты, $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$;

Дж – джоуль, единица измерения энергии в системе СИ;

моль – количество химически чистого вещества, масса которого, выраженная в граммах, численно совпадает с его молекулярной массой;

атм – атмосфера, внесистемная единица давления, $1 \text{ атм} = 1,013 \text{ бар}$;

бар – бар, $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Н/м}^2$ (Н – ньютон, единица измерения силы в системе СИ);

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31434 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} = 1,98717 \text{ кал/(К}\cdot\text{моль)}$;

V – молекулярный объем при $P = 1 \text{ бар}$ и $T = 298,15 \text{ К}$, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Остальные обозначения и определения будут вводиться по мере необходимости.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНЫХ МНОГОФАЗНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

3.1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В 60–70-х годах XX века благодаря исследованиям Р.М. Гаррелса [9, 10], Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [11] в геохимии широкое распространение получил метод анализа полей устойчивости минералов и компонентов водного раствора в координатах независимых или условно-независимых параметров состояния системы [13, 18, 20–23, 28, 35, 53, 54, 68, 110, 165]. Построение таких диаграмм опирается на систему уравнений действия масс изучаемой модели. Система же уравнений баланса масс в целом здесь не учитывается. Последнее обстоятельство является главным недостатком указанного метода. Использование только системы уравнений действия масс не позволяет в большинстве случаев решать однозначно задачу количественного определения равновесного фазового и компонентного состава моделируемой системы по ее исходному химическому составу.

В исследованиях Р.П. Рафальского [80] и И.К. Карпова [40] математически строго на примере равновесного состава систем S–H–O и H–N–O–C показано, что способ изучения физико-химических моделей в геохимии, ориентированный на одностороннее использование уравнений действия масс, не может стать основой физико-химического моделирования на ЭВМ. Ограниченные возможности «диаграммного метода» объективно вытекают из термодинамического содержания теоремы Дюгема [78], смысл которой заключается в том, что полное количественное описание закрытых систем, в том числе их компонентного и фазового состава, невозможно получить посредством задания только интенсивных параметров. Сложившаяся практика построения диаграмм Eh–pH и других невольно приводит к перестановке причины и следствия.

Координатная система рассматривается уже как независимый фактор состояния минерального парагенезиса и состава, равновесного с минералами водного раствора и газовой фазы. На самом деле, в природных закрытых системах, условия равновесия в которых подчинены локальному принципу Д.С. Коржинского, не рН определяет минеральный состав парагенезиса, а, наоборот, химический состав горной породы при данных P и T или T и V определяет ее минеральный парагенезис, газовую фазу и состав равновесного с ним водного раствора, значения рН, а также активности других компонентов, фигурирующих на диаграммах в качестве координатных переменных.

Самым простым методом расчета химического равновесия, в котором одновременно учитывается уравнение действия и баланса масс, является метод сокращения числа неизвестных путем последовательных подстановок. Таким образом получают одно–два нелинейных уравнения, иногда весьма сложных и громоздких [89], с соответствующим числом неизвестных. Эти итоговые уравнения решают различными численными и графическими методами, а затем обратными подстановками находят остальные неизвестные. Большое значение в этом методе имеют физические соображения и эмпирический опыт исследователя. Например, при решении нелинейного уравнения с одним неизвестным часто возникает проблема выбора из нескольких решений, математически удовлетворяющих этому уравнению, одного, соответствующего ожидаемому результату. Примеры применения этого метода изложены в специальных руководствах и учебниках [2, 6, 34, 79, 118, 164].

Метод подстановок не универсален. Он, по существу, имеет столько же модификаций, сколько существует решений, полученных с его помощью. Несмотря на то, что формулировка задач и приемы их численного решения в методе подстановок меняются от одной модели к другой, все они начинаются с составления стехиометрических уравнений возможных реакций. Затем число стехиометрических уравнений реакций сокращается так, чтобы в подстановке принимали участие лишь линейно-независимые реак-

ции. Если модели систем содержат большое число компонентов и фаз, то число возможных реакций резко возрастает, и тогда работа по составлению стехиометрических уравнений реакций требует больших вычислений и отнимает много времени. Применение метода подстановок оправдано в тех случаях, когда изучаются несложные модели. В данном случае полный учет специфических особенностей модели и эмпирический опыт подсказывают исследователю наиболее простой путь к численному решению сформулированной задачи.

В геохимии и петрологии метод подстановок успешно использовался разными исследователями. Г. Хельгесон [89] исследовал комплексобразование в гидротермальном флюиде. Р.М. Гаррелс и Ч.Л. Крайст [11] рассчитали компонентный состав модели морской воды и соленого озера, Р.М. Гаррелс [10] широко использовал метод подстановок для изучения разнообразных моделей равновесия карбонатов. Р.П. Рафальский [80] произвел тщательную оценку состава некоторых гидротермальных систем.

С.Р. Бринкли [107, 108] была разработана универсальная аналитическая процедура, которая сводит постановку и численное решение задач химической термодинамики с учетом уравнений действия и баланса масс к выполнению определенной последовательности стандартных операций. Таким образом, удается избежать отдельных недостатков метода подстановок. Это достигается тем, что все компоненты системы подразделены на зависимые и независимые компоненты. Важно то, что сама процедура разделения компонентов у Бринкли также формализована. Благодаря этому ему полностью удалось решить сложную задачу аналитического построения исходной системы стехиометрических уравнений реакций независимо от конкретных особенностей физико-химической модели. В отличие от метода подстановок метод Бринкли дает общий аналитический прием построения и численного решения различных задач физико-химического моделирования, т.е. он является универсальным. Бринкли впервые ввел и практически продемонстрировал принцип алгоритмического решения задач химической термодинамики, что является одним из основных условий эффектив-

ного применения ЭВМ в изучении сложных химических равновесий. В дальнейшем метод Бринкли был усовершенствован и модифицирован [5, 59–61].

Однако практическое использование метода Бринкли для расчета сложных химических равновесий больших систем связано с определенными затруднениями. Во-первых, в методе Бринкли также приходится иметь дело со стехиометрическими уравнениями реакций. В сложных системах даже формальная процедура их составления представляет значительную работу. Во-вторых, метод Бринкли плохо приспособлен для изучения мультисистем, поскольку из данного списка возможных фаз мы не знаем точно, какие именно фазы и в каких количествах будут находиться в равновесии. В-третьих, в методе Бринкли невозможно в полной мере использовать дополнительную геохимическую информацию в виде различного рода ограничений на пределы изменения переменных в уравнениях действия и баланса масс или на пределы изменения исходных термодинамических констант.

В 1958 г. В. Вайтом с соавторами [169] была впервые показана практическая возможность численной минимизации свободной энергии для расчета химического равновесия идеальной газовой смеси. В отличие от расчетной схемы Бринкли и ее модификаций в методе Вайта становится ненужной предварительная работа по составлению стехиометрических уравнений реакций, выбору среди них линейно-независимой базы и расчету констант равновесия. Такой подход в значительной степени упрощает расчет сложных химических равновесий [66, 131]. Поэтому понятен тот резонанс, который вызвала статья В. Вайта среди физико-химиков, работающих в области теории и практики расчетов сложных химических равновесий [111, 148, 149, 156]. Вскоре метод минимизации был распространен на изучение химических равновесий при разнообразном выборе пар независимых параметров состояния системы [172].

В науках о Земле метод минимизации был впервые применен Е.Ф. Хильдом и Дж. Найфтоном [124] для расчета химического равновесия в гомогенных смесях вулканических газов. И. Шимазу [163] использовал метод минимизации для расчета

различных вариантов первичного состава планетных образований Солнечной системы. Во всех этих приложениях использовалась вычислительная процедура наискорейшего спуска, предложенная В. Вайтом [169] первоначально для расчета равновесного состава гомогенной газовой фазы и обобщенная затем на гетерогенные системы Ф. Байтоном [106].

Более полное представление о существующих методах численного решения задач химического равновесия, в том числе метода минимизации, можно получить, обратившись к специальным работам [7, 84].

Итак, казалось бы, развитие методов термодинамического изучения физико-химических систем открыло принципиально новые возможности. Стратегическое направление, в котором ученые должны совершенствоваться, определилось. Первоначально – от метода диаграмм [11] – схем с фиксированным химическим составом и PT -условиями к аппарату стехиометрических реакций, опирающемуся на систему уравнений действия масс [89, 118]. Затем – к универсальной аналитической процедуре построения и численного решения задач физико-химического моделирования с учетом уравнений действия и баланса масс [107, 108]. А в конечном итоге – отказ от громоздкого аппарата стехиометрических уравнений реакций, и переход к методу минимизации свободной энергии [169], позволяющему представлять физико-химические модели в терминах теории математического программирования с учетом всех требований химической термодинамики [40].

Тем не менее, особенности природных геохимических процессов, налагающие специфические ограничения на химическую термодинамику, по крайней мере, до основополагающих работ Д.С. Коржинского, не рассматривались. И только в работах И.К. Карпова было показано, что метод расчета химических равновесий путем численной минимизации свободной энергии системы может быть, с учетом всех требований химической термодинамики природных процессов, обобщен в стройную теорию приложения математического программирования к широкому классу задач [36, 38, 39, 44–47].

Чтобы такое утверждение было не декларативно, сопоставим заявленные разработчиками возможности программных комплексов, основанных на принципиально отличных методах расчета химического равновесия: по реакциям и минимизацией свободной энергии.

В настоящее время оба эти направления продолжают равноправно развиваться как у нас в стране, так и за рубежом. Воспользуемся обзорным описанием компьютерных программ (табл. 3.1), используемых в задачах взаимодействия «вода – горные породы», представленным в журнале «Геохимия» №3 за 1993 г. [57]. Обзор объективно свидетельствует о том, что компьютерные программы расчета по реакциям узкоспециализированы как по возможности изучения различных процессов, так и по функциональным характеристикам. Дело в том, что каждая программа расчета равновесия по реакциям имеет фиксированный реестр веществ, участвующих в расчете равновесия. Такой подход к программному обеспечению приводит к жесткой зависимости результативности моделирования от возможностей конкретной специализированной программы. Уже не слишком принципиальные изменения в постановке вызывают необходимость модификации программы или обращение к другой специализированной программе.

Как видим, круг решаемых с помощью этих программ вопросов более или менее однотипен. Это расчет форм миграции химических элементов в водной среде при данных термобарических параметрах; определение устойчивой ассоциации минералов, равновесной относительно данной природной воды; расчет состава водной и твердой фаз в зависимости от внешних условий.

Принцип «каждой задаче своя программа» оправдан, когда ставится и решается сравнительно простая однотипная задача. Но он неприемлем, если нужно имитировать сложные физико-химические процессы, протекающие в реальных геологических условиях или в геотехнических системах. Например, в сценарии изучается во временной последовательности необратимая эволюция охлаждающейся системы. Вначале в ней происходит магматическая дифференциация с участием флюида, затем конденсация флюида в вод-

Таблица 3.1

Программы, используемые в исследовании процессов взаимодействия «вода–порода»

Программа	Авторы разработки	Объект исследования, модели, число учитываемых зависимых компонентов
SOLMNEQ	Kharaka, Barnes (1973)	Используется для расчета равновесных распределений компонентов в водных растворах. Включает 26 элементов, 162 компонента водного раствора, 158 твердых фаз.
REDEQL. EPAK (EPA)	Inqle, Keniston, Schultz (1979)	Используется для расчета равновесий в системах «вода – минерал». Включает 46 элементов, 94 компонента водного раствора, 2 газа и 13 твердых фаз.
EQUILIB	Mopпей, Shennon (1978)	Модели химических равновесий в геотермальных рассолах для различных повышенных температур. Включает 26 элементов, 200 компонентов водного раствора, 7 газов, 186 твердых фаз.
MINEQL-2	Weslalle, Zachary, Morel (1980)	Используется для расчета химических равновесий в водных системах.
GEOCHEM	Sposito, Mattigod (1980)	Моделирование распределения химических элементов в почвенных растворах. Включает 45 элементов, 1853 компонента водного раствора, 42 органических лиганда, 3 газа и 250 твердых фаз.
PHREEQE	Parkhurst, Thorstenson, Plummer (1980)	Моделирование равновесных процессов массопереноса и процесса растворения. Включает 19 элементов, 120 компонентов водного раствора, 3 газа, 21 твердую фазу.

Продолжение табл. 3.1

Программа	Авторы разработки	Объект исследования, модели, число учитываемых зависимых компонентов
WATEQ-2	Ball, Nordstrom, Jenne (1980)	Химическая равновесная модель для расчета взаимодействия главных и малых элементов с распространенными в природных водах лигандами.
WATEQ-3	Ball, Jenne, Cantrell (1981)	Развитие версии программы WATEQ-2 с добавлением частиц урана.
BALANCE	Parkhurst, Plummer, Thorstenson (1982)	Рассчитываются процессы массопереноса, приводящие к изменениям состава воды между двумя водными пунктами.
SOLMNQ	Гудви, Мандей (1983)	Включает 28 элементов, 39 компонентов водного раствора 181 твердую фазу.
EQ3NR/6	Wolery (1983)	Рассчитывает спецификацию растворенных форм, используется только в комплексе с EQ 6. Включает 40 элементов, 300 компонентов водного раствора, 15 газов, 275 твердых фаз.
REDEQL-UMD	Харрис, Ингл, Гейлор, Магнусон (1984)	Расчет равновесных распределений концентраций частиц в водных системах. Включает 53 элемента, 109 компонентов водного раствора, 2 газа и 27 твердых фаз.
PROTOCOL	Пикрелл, Джексон (1984)	Программа, объединяющая расчет равновесия и кинетику химических реакций растворения твердой фазы применительно к коррозии радиоактивных стекловидных отходов подземными водами. Аналог MINEQL.

Продолжение табл. 3.1

Программа	Авторы разработки	Объект исследования, модели, число учитываемых зависимых компонентов
MINTEQ	Felmy, Girvin, Jenne (1987)	Расчет геохимических равновесий. Возможно использование исходных данных из базы WATEQ-3. Включает 31 элемент, 373 компонента водного раствора. 3 газа и 328 твердых фаз.
MINTEQ-2	Felmy, Girvin, Jenne (1989)	Программа является модификацией MINTEQ. Учитываются те же компоненты, а также газовый состав подземных вод.
PHRQPITZ	Plummer, Parkhurst, Fleming, Dunkle (1988)	Расчет геохимических реакций в рассолах. Включает 18 компонентов рассолов, 40 твердых фаз. Преимущества программы в использовании моделей Питцера для расчета коэффициентов активности ионов в рассолах.
TRANQL	Cederberg (1985)	Программа объединяет равновесные химические модели с моделями массопереноса. Включены макро- и микрокомпоненты.
GIBBS	Шваров (1982)	Моделируются процессы, протекающие в рудообразующих гидротермальных системах методом проточных ступенчатых реакторов.
CHOICE	Каганович и др. (1995)	Расчет равновесия в системах конденсированные фазы – идеальный газ – водные растворы сильных электролитов (более 2500 индивидуальных веществ).

Программа	Авторы разработки	Объект исследования, модели, число учитываемых зависимых компонентов
Селектор	Карпов (1981)	Расчет равновесных, частично равновесных и метастабильных процессов растворения, отложения, кристаллизации, испарения, конденсации, горения и взрыва (более 3300 индивидуальных веществ: водный раствор – 1500; газ – 400; конденсированные фазы – 1000; жидкие углеводороды – 400).

ный раствор электролита, взаимодействие этого конденсата с вмещающими породами с формированием метасоматической зональности, далее – прорыв раствора и его взаимодействие с атмосферой, метеорными и поверхностными водами. Подобные эволюционные процессы (а как раз они представляют наибольший научный и практический интерес в геохимии и петрологии) можно имитировать лишь с помощью программных комплексов универсального назначения, в основу которых положен принцип минимизации термодинамических потенциалов.

В последнее время появились зарубежные сообщения о создании пакетов программ, ориентированных на широкий круг задач геохимии и петрологии. Успешно применение метода минимизации и среди отечественных геохимиков и петрологов. В Институте геохимии г. Иркутска [36, 38–40], а затем в Институте геохимии и аналитической химии (г. Москва), на кафедре геохимии МГУ [4, 97, 98], в Институте геологии и геофизики СО РАН г. Новосибирска [33] и украинскими геохимиками [19] однозначный выбор был сделан в пользу методов минимизации.

Возможности метода минимизации успешно использовались в исследованиях, проводившихся на кафедре геохимии МГУ, в решении проблемы термодинамического моделирования конвектив-

ных гидротермальных систем и построения на этой основе модели гидротермальной рудообразующей системы в океанической коре [16]. Термодинамические расчеты выполнялись с помощью программного комплекса (ПК) GBFLOW, ориентированного на расчет равновесно-динамических моделей. ПК включает блок минимизации свободной энергии системы, разработанный Ю.В. Шваровым [99], и блок изотопно-химического моделирования.

Выбор инструмента исследования определяется методическими особенностями исследования. Так, М.В. Борисов [3] пришел к важному выводу – модели рудообразования следует рассматривать по мере последовательного усложнения физико-химических условий в изучаемых гидротермальных системах:

– *от простых* изотермических условий – модель образования урановых месторождений в химически однородной вмещающей среде, изучалась с помощью программы GIBBS;

– *к более сложным* термо- и барогradientным условиям – модель образования жильных полиметаллических месторождений, где требуется применять более совершенные ПК, например, такие, как GBFLOW, ориентированный на расчет равновесия в неоднородных по составу резервуарах равновесно-динамических моделей.

Итак, подведем итог вышесказанному. Богатый опыт применения компьютерных моделей в геохимии показал, что начальный этап освоения методов термодинамического моделирования в геохимии завершен. Созданы предпосылки перехода на новый уровень. Стремительное совершенствование вычислительной техники, ее постоянно возрастающее быстродействие и доступность порождают новые перспективы в термодинамическом моделировании, связанные с постановкой и решением новых классов задач. Здесь принципиально важно отметить следующее обстоятельство: успешное применение методов моделирования зависит от целого ряда теоретических и практических вопросов. В первую очередь это методический аспект, а именно специальная научная работа по математической и термодинамической постановке физико-химических моделей, наиболее адекватно отражающих специфику геолого-геохимических процессов. Поэтому выбор инструмента исследования

должен определяться не «числом пользователей», а «необходимыми и достаточными условиями равновесия», которые используются в расчете необратимой эволюции сложных геохимических мега-систем.

3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Физико-химическое моделирование и непосредственный эксперимент – два в известной степени независимых направления современной геохимии. Решение о целесообразности проведения эксперимента или компьютерного ФХМ принимается в зависимости от особенности и научной цели конкретной геохимической проблемы.

Непосредственным экспериментом практически невозможно охватить все многообразие зависимостей между T , $P_{общ}$, P_{H_2O} , P_{CO_2} и исходным составом геохимических систем. Еще с большим основанием это можно отнести к мультисистемам, включающим большое количество минеральных фаз (до трех-четырех десятков), которые, несомненно, представляют наибольший интерес в геохимии. Количество экспериментальных точек всегда объективно ограничено технико-экономическими факторами: продолжительностью эксперимента, его стоимостью, требованиями точности. Непосредственный эксперимент, если иметь в виду современный количественный эксперимент, целесообразно ставить для изучения сравнительно простых систем и реакций так, чтобы при объективно ограниченном числе экспериментальных точек извлечь из результатов эксперимента максимум количественной термодинамической информации. Имея ряд экспериментально изученных систем и реакций, можно затем путем их термодинамического синтеза приступить к изучению компьютерных физико-химических моделей, по сложности приближающихся к природным явлениям.

Следует, по-видимому, признать, что значительный прогресс в изучении многообразных и сложных геохимических моделей может быть достигнут лишь с помощью реализации спе-

циальной научной программы ФХМ. Следовательно, количественный эксперимент и ФХМ не взаимоисключающие, а неразрывно связанные взаимодополняющие направления научного поиска. Эксперимент поставляет новые и корректирует существующие термодинамические данные, а ФХМ помогает резко сократить число испытаний, скорректировав стратегию экспериментальных работ. Строгий количественный эксперимент может служить основой для создания тестовых термодинамических моделей, позволяющих не только согласовывать термодинамические данные, но и проверять количественно адекватность результатов моделирования реальным процессам. Исследователю, приступающему к изучению методов ФХМ, просто необходимы такие тестовые модели – «стандарты». В стандартной поставке программного комплекса «*Селектор*» такие модели имеются. К ним относятся модели «Морская вода», «Дождевые воды», «Атмосфера».

3.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ГЕОХИМИИ

Переход в геохимии от качественных термодинамических построений и элементарных расчетов к ФХМ выдвигает ряд методических и теоретических вопросов, без решения которых нельзя надеяться на то, что использование компьютера само по себе даст тот научный эффект, который соответствует возможностям термодинамических моделей. Геохимик, занимающийся физико-химическими проблемами геохимии, рассматривает физико-химические модели прежде всего как средство получения новых научных результатов, которые он не может получить классическими методами физико-химического анализа. Конкретная разработка теоретических основ термодинамического моделирования связана со спецификой данной научной области. Нельзя, например, механически воспользоваться теорией оптимального программирования в терминах экономических приложений и перенести ее в таком виде на задачи ФХМ в геохимии. Хотя в

том и другом случае математическая конструкция остается одной и той же, термодинамическая основа задач физико-химического моделирования требует совершенно иной содержательной интерпретации теории оптимального программирования. А это, в свою очередь, требует проведения специальной научной работы, входящей в общую программу геохимических исследований.

Другой пример относится к вопросам разработки эффективных вычислительных процедур. Вычислительные проблемы не относятся к компетенции какой-либо отдельной области науки. Эти проблемы решает прикладная математика. Но фактически при решении конкретных задач постоянно возникают новые вычислительные проблемы, связанные с важными деталями их физического содержания, которые не предусматриваются в общем подходе, разработанном математиками–прикладниками. Понятно, что преодоление этих трудностей нельзя откладывать до тех пор, пока ими займутся специалисты, работающие в области вычислительной математики. Темп развития современной науки таков, что любое ожидание ведет к застою. Поэтому вычислительные проблемы, теоретически относящиеся к компетенции прикладной математики, фактически приходится решать в рамках конкретной научной области. По существу, мы сталкиваемся здесь с типичной ситуацией в развитии современной науки – новые направления возникают на стыке нескольких научных областей, до этого не имевших точек соприкосновения. Так, ФХМ геохимических процессов – это сочетание в определенной пропорции геохимии, химической термодинамики, оптимального программирования и вычислительной математики. Поэтому разработка теоретических основ этого нового направления в геохимии неизбежно затрагивает комплекс теоретических и методических вопросов, решение которых выходит за традиционные рамки геохимии. Мы ограничимся здесь кратким рассмотрением тех теоретических и методических вопросов, без которых применение методов ФХМ в геохимии не будет эффективным.

3.4. МИНИМИЗАЦИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Будем рассматривать задачу минимизации свободной энергии Гиббса, когда входные эмпирические термодинамические характеристики индивидуальных веществ могут иметь как симметричную (твердые минеральные растворы, расплавы, газовая смесь, растворы неэлектролитов), так и асимметричную систему сравнения (водный раствор электролитов). Необходимые сведения о симметричной и асимметричной системах сравнения приведены у И. Пригожина и Р. Дефэя [78]. При этом важно знать, что используя выпуклое программирование как математическое средство решения задач химического равновесия, мы должны обязательно приводить эмпирические термодинамические характеристики индивидуальных веществ с различными системами сравнения к единому отсчетному состоянию [40].

Во всем дальнейшем изложении строго выдерживается четкое гиббсовское разделение компонентов на независимые и зависимые. Вместо двух слов «зависимый компонент» будем использовать слово «компонент». Но независимый компонент всегда «независимый компонент». Определения зависимых и независимых компонентов применительно к задачам химического равновесия и правила их выбора приведены выше. Напомним только, что стехиометрически полностью совпадающие компоненты в разных фазах – термодинамически различные компоненты.

Стехиометрические единицы представляют наименьшее число тех стехиометрических составляющих, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фаз системы путем их линейной комбинации с положительными коэффициентами. Стехиометрическими единицами могут быть элементы, окислы или более сложные стехиометрические ингредиенты.

Введем следующие базовые обозначения: $\Phi = \{1, 2, \dots, n(\Phi)\}$ – множество индексов фаз мультисистемы; L – множество индексов зависимых компонентов; $I\alpha$ – подмножество индексов зависимых компонентов в фазе α ; $n(Z)$ – число элементов конечного множества Z ; x_j – количество молей компонента j в мультисистеме; $X\alpha$

– общее число молей компонентов в фазе α ; N – множество индексов независимых компонентов. При этом $X_\alpha = \sum_j x_j$; $j \in I_\alpha$; $\alpha \in \Phi$.

Рассматривается гетерогенная мультисистема из $n(L)$ зависимых компонентов, которая может включать одновременно водный раствор электролита с растворенными в нем углеводородами, конденсированные однокомпонентные фазы и фазы твердых растворов, газовую смесь, а также растворы неэлектролитов, в том числе жидкие углеводороды и расплавы.

В изобарно-изотермических условиях мультисистема будет находиться в равновесии, когда ее функция свободной энергии (потенциал Гиббса) принимает минимальное значение. Пусть

$$G(x) = \frac{G}{RT},$$

где G – эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала Гиббса; R – универсальная газовая постоянная, кал/(К·моль); T – температура, К.

В явном аналитическом виде в векторной форме можно записать:

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln(x'/X') + x' \ln \gamma' \quad (3.1)$$

где $g' \equiv g_j (j \in L) \equiv (g_1, g_2, \dots, g_{(nL)})$ – вектор, элемент которого g_j является изобарно-изотермическим потенциалом 1 моля компонента j при заданной температуре, давлении и γ' того же компонента; $\gamma' \equiv \gamma_j (j \in L)$ – коэффициент активности, определяющий отклонение величины g_j зависимых компонентов от его идеального состояния; $x' \equiv x_j (j \in I_\alpha; \alpha \in \Phi)$; $X' \equiv X_\alpha (\alpha \in \Phi)$ – условие нормировки, которым задается структура мультисистемы относительно ее фазового и компонентного состава.

Из физических соображений мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами:

$$x \geq 0. \quad (3.2)$$

Во многих задачах, исходя из эмпирического опыта, на вектор x или на часть его компонентов могут быть наложены дополнительные ограничения. Учитывая погрешности в исходных термодинамических данных, можно наложить ограничения на все или часть компонентов вектора b .

Систему уравнений баланса масс, в которую, если необходимо, включается уравнение электронейтральности, можно записать в виде:

$$Ax = b, \quad (3.3)$$

где $A \equiv a_{ij} (i = \overline{1, n}; j = \overline{1, m})$ – матрица коэффициентов, показывающих число молей стехиометрической единицы i в компоненте j ; $b' \equiv b_i (i = \overline{1, n})$ – вектор исходного химического состава системы, элемент которого b_i есть число молей стехиометрической единицы i в системе.

Существуют необходимые и достаточные условия для того, чтобы некоторая точка \hat{x} представляла собой решение задачи минимизации выпуклой функции (3.1) при ограничениях (3.2) и (3.3). В теории выпуклого программирования эти условия дает теорема Куна–Таккера, представляющая обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при ограничивающих условиях. Критерии, которые дает теорема Куна–Таккера, выражаются через обобщенную функцию Лагранжа:

$$\Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax), \quad (3.4)$$

где $u' \equiv u_i (i = \overline{1, n})$ – вектор множителей Лагранжа.

В предположении выпуклости $G(x)$ будет иметь место следующая теорема.

Теорема Куна–Таккера. Вектор x тогда и только тогда представляет собой оптимальное решение задачи минимизации выпуклой функции (3.1) при ограничениях (3.2) и (3.3), когда существует вектор \hat{u} такой, что

$$\hat{x} \geq 0; \hat{u} \text{ – произвольного знака};$$
$$\Phi(\hat{x}, u) = \Phi(\hat{x}, \hat{u}) \leq \Phi(x, \hat{u}),$$

для всех $x \geq 0$ и u – произвольного знака.

Следовательно, $\Phi(x, u)$ в точке (\hat{x}, \hat{u}) должна принимать глобальный минимум в области $x \geq 0$ относительно x и глобальный максимум относительно u , т.е. (\hat{x}, \hat{u}) представляет седловую точку для $\Phi(x, u)$.

Расчет химического равновесия ведется следующим образом. В качестве независимых компонентов берутся стехиометрические единицы. На каждой итерации решается система линейных уравнений, неизвестными которых являются химические потенциалы. Значения потенциалов определяются изобарно-изотермическими потенциалами всех зависимых компонентов мультисистемы. Скрытая несогласованность потенциалов зависимых компонентов отражается в решении системы линейных уравнений, представляющих потенциалы независимых компонентов. По этому решению вычисляются мольные количества зависимых компонентов в многокомпонентных фазах – проверяются условия равновесия по центральной теореме выпуклого программирования – теореме Куна–Таккера. С ее помощью выводятся необходимые и достаточные условия минимума выпуклой функции свободной энергии на множестве ограничений, задаваемых различными балансовыми ограничениями, в том числе и ограничениями по балансу масс.

Критерий Куна–Таккера используется в процедуре численной минимизации свободной энергии системы. После каждого цикла минимизации производится проверка условий равновесия всей мультисистемы. Если условия выполняются, то задача минимизации свободной энергии решена, и состав системы, находящейся в рав-

новесии, определен. Если же для некоторых фаз условия равновесия не выполняются, то эти фазы включаются в начальное приближение и цикл минимизации повторяется до тех пор, пока условия равновесия не будут выполнены.

Постановка задачи минимизации свободной энергии Гиббса как задачи выпуклого программирования открывает новые возможности в термодинамическом моделировании геохимических процессов. Ключевое значение здесь 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 с учетом дополнительных одно- и/или двусторонних ограничений на мольные количества зависимых компонентов.

3.5. ОТКРЫТЫЕ И ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ ПО Д.С. КОРЖИНСКОМУ

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.

Чтобы дать общее представление о моделях открытых систем, введем некоторые новые понятия и сформулируем принципы, с помощью которых анализ равновесия закрытых систем распространяется на открытые системы.

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 зада-

чи неизвестно и его следует определить. То есть начальные условия задаются таким образом, что только в конечном решении выяснятся направление и степень перераспределения вещества из одного состояния в другое. Например, допускаем, что на поверхность планеты из ее недр могут изливаться жидкие углеводороды, а во что они превратятся, соприкоснувшись с ее атмосферой, следует определить. Практическая важность таких задач во всех областях приложения химической термодинамики огромна.

В решении этой проблемы основополагающее значение имеют работы Д.С. Коржинского [55, 56]. 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; классическое понятие системы приведено к теоретическим формулировкам о независимых термодинамических параметрах систем – факторах их равновесия; посредством преобразования Лежандра выведены термодинамические характеристические функции открытых систем с вполне подвижными компонентами; доказано, что число фаз в открытых системах не может быть больше числа независимых инертных компонентов.

Вместе с тем, Д.С. Коржинским не построена термодинамическая модель открытой системы, рассматриваемой не изолированно, а как целостный физико-химический и математический объект со своим окружением – другими системами или внешним резервуаром.

Необходимость нового описания термодинамических моделей природных мультисистем, будь это закрытые или открытые системы, возникла лишь в последнее время, когда геохимии и петрологии столкнулись с проблемой расчета сложных химических равновесий. Раньше эта проблема просто не осознавалась во всей полноте. Термодинамический анализ замыкался на построении соответствующих диаграмм. Но переход к численному моделированию неизбежно вынуждает искать средства формального математического представления физико-химических моделей.

Рассмотрим термодинамическую модель открытых систем в терминах и понятиях математического программирования.

Вначале 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 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.

Стабильность в мегасистемах. 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, гетерогенная толща сланцев, нефтегазовая залежь с контактовым ореолом, окружающими породами, подземными водами и единая система метасоматических зон в гидротермальных системах (рис. 3.1). Однако не обязательно, чтобы мегасистема состояла из горных пород, термодинамически характеризуемых как совокупность различных стационарных минеральных систем. Мегасистема может состоять из одной стационарной системы. Такой мегасистемой может быть назван достаточно большой объем горной породы, в которой во время процессов минералообразования существ-

* Термин предложен Ф.А. Летниковым [64]. Ранее Дж. Томпсон [85] уже использовал в описательных целях термин «мегасистема», подразумевая под ней большую закрытую систему, состоящую из собственно открытой системы и ее окружения. Введение термина «мегасистема» оправдано тем, что ему придается более общий смысл. Если рассматривать совокупность горных пород, то каждая отдельная горная порода термодинамически характеризуется именно как индивидуальная минеральная система, а не как подсистема.

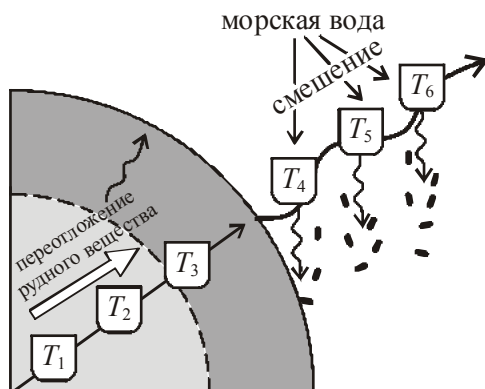


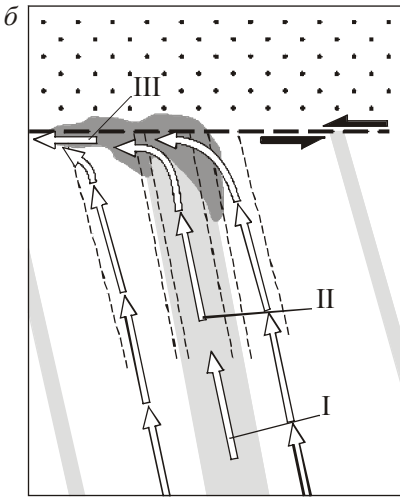
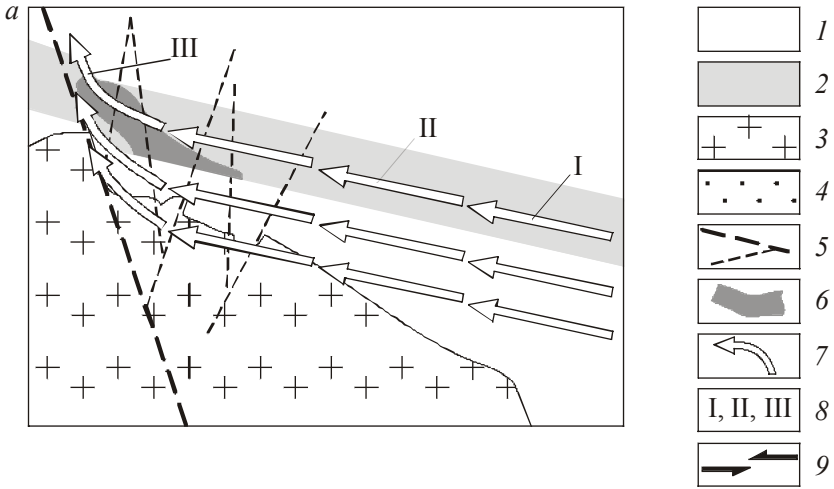
Рис. 3.1. Схема расчета модели растущего рудного тела

вовали постоянные градиенты температуры и давления, запечатленные градиентом химического состава породы (рис. 3.2).

Другим примером мегасистемы, состоящей из одной системы, может служить стационарная система озерного водоема (рис. 3.3), где вертикальному разрезу от поверхности до дна устанавливается стационарный режим распределения физико-химических характеристик водного раствора (парциальное давление CO_2 , окислительно-восстановительный потенциал, значения pH, концентрации растворенных компонентов), поддерживаемый, с одной стороны, земной атмосферой, с другой – скоростью накопления и «сгорания» органики и потоком подземных вод, поступающих в озеро.

Важно также и то, что при количественном изучении физико-химических моделей стабильных стационарных мегасистем мы полностью опираемся на равновесные термодинамические данные без привлечения кинетических параметров, численные значения которых обычно неизвестны. Однако возникает необходимость введения в исходные условия модели дополнительных условий, характеризующих детальную внутреннюю структуру мегасистемы.

Например, чтобы термодинамически исследовать вопрос о возможности перераспределения какого-либо элемента в данном пласте осадочной породы во время регионального метаморфизма, следует обязательно учитывать, с какими другими осадочными по-



1 – лейкократовые метаморфические породы гранитоидного состава; 2 – метаморфические черные сланцы, часто сопровождающиеся послойными (межформационными) нарушениями; 3 – граниты; 4 – перекрывающие породы, отделенные от нижележащих пород поверхностью стратиграфического несогласия; 5 – региональное секущее (дренирующее) нарушение и системы оперяющих его трещинных зон; 6 – рудные тела, образующиеся в зоне смешения растворов; 7 – направление фильтрации растворов; 8 – области модели, различающиеся по типу массообмена (последовательные ступени моделируемого процесса); 9 – послойное нарушение

Рис. 3.2. Принципиальная схема моделируемого рудообразования: *a* – прообраз жильного месторождения типа Шлемы-Альбероды (Рудные горы); *б* – прообраз месторождения несогласия. I – область реакций исходного раствора отдельно с лейкократовой породой и с черным сланцем, стремящимся к относительному равновесию в системе «раствор – порода»; II – область фильтрации по разным породам несмешивающихся потоков растворов, относительно равновесных с той и другой средой; III – область смешения растворов из лейкократовых пород с растворами из черных сланцев и область рудоотложения



Рис. 3.3. Обобщенная структурно-гидрогеологическая схема физико-химической модели формирования гидросферы Байкальского рифта: Q – полигенетические фации молассовой формации четвертичного возраста; N_2 – грубообломочная молассовая формация верхнего неогена; N_1 – тонкообломочная молассовидная формация нижнего неогена; $AR + PR$ – магматические и метаморфические образования архейско-протерозойского возраста

родами она контактирует. Модель мегасистемы будет включать систему данной осадочной породы и системы двух смежных осадочных пород – подстилающей и перекрывающей.

Общая постановка задачи физико-химического моделирования в мегасистемах опирается на следующие основные предпосылки.

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

2. В мегасистеме можно выделить конечное число локально-равновесных участков. Каждая система мегасистемы состоит из нескольких участков, а может состоять и из одного.

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

4. Известен общий баланс 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. Кроме того, предполагаются известными возможные пределы перераспределения инертных компонентов в каждом или только в нескольких участках мегасистемы, что отмечается наложением двусторонних ограничений на их содержание. Таким же образом вводится информация, ограничивающая нижние и верхние пределы содержания вполне подвижных компонентов.

Чтобы предупредить возможные недоразумения, нужно специально остановиться на вопросе употребления в дальнейшем терминов «*инертный*» и «*вполне подвижный*» компоненты. Условимся, что в строгом термодинамическом смысле мы будем следовать однозначным определениям Д.С. Коржинского. Инертный компонент в строгом термодинамическом смысле – это компонент, мольные количества которого являются факторами равновесия мультисистемы. Иногда привлечение накопленной ранее геохимической и петрологической информации и опыта специалиста позволяет совершенно точно, не приступая к термодинамическим расчетам, раз-

граничить компоненты на инертные и вполне подвижные в строгом термодинамическом смысле.

Но в общем случае, переходя к совокупностям открытых систем, нельзя заранее безошибочно предугадать, какие компоненты будут инертными в строгом термодинамическом смысле, а какие – вполне подвижными. Как те, так и другие по условиям задачи обладают потенциальной возможностью к перемещениям в заданных пределах. Ответ же на вопрос – какие компоненты после реализации такой возможности приобретут статус инертных или вполне подвижных в строгом термодинамическом смысле – может быть получен только решением задачи физико-химического моделирования.

Как мы могли убедиться, ключом решения проблемы построения физико-химической модели стабильной стационарной мегасистемы является открытый Д.С. Коржинским фундаментальный феноменологический принцип дифференциальной подвижности компонентов в природных процессах. Система будет открытой по Д.С. Коржинскому лишь в том случае, когда для достижения состояния равновесия она обменивается веществом с окружающими ее системами. Далее напрашивается очевидное заключение, что стабильное стационарное состояние мегасистемы обеспечивается таким перераспределением вещества, которое минимизирует ее термодинамический потенциал. Ясно также, что значение химических потенциалов всех независимых компонентов в каждом локально-равновесном участке определяется структурой баланса масс в объеме мегасистемы, ее отдельных частей и балансом масс каждого локально-равновесного участка, т.е. структурой множества ограничительных условий и функционала G .

Итак, сделаем обобщающий вывод. *Условия равновесия в открытых системах определяются химическими потенциалами вполне подвижных компонентов неизменного по составу внешнего резервуара.*

3.6. ПРИНЦИП ЧАСТИЧНОГО РАВНОВЕСИЯ И АЛГОРИТМ РАСЧЕТА НЕОБРАТИМОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем основано на принципе частичного равновесия, сформулированного П.Б. Бартоном [100]. На основе экспериментального материала сделан вывод, что равновесие в водном растворе устанавливается значительно быстрее, чем равновесие между водным раствором и 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 замещающей 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.

Исходя из эмпирического обобщения, П.Б. Бартон рассмотрел принципиальную схему взаимодействия горной породы с просачивающимся через нее водным раствором. Основная особенность схемы – выбор в качестве независимой переменной *степени протекания реакции* водный раствор–горная порода. В каждой точке этой независимой координаты необратимого процесса успевает установиться полное химическое равновесие в водном растворе с растворенными компонентами и выпадающими из него минералами. Геохимически степень протекания интерпретируется как пространственно-временная координата. В каждый дискретный отрезок времени, соответствующий количеству породы, прореагировавшей с раствором, выполняются условия равновесия в системе «водный раствор – растворенные в водном растворе компоненты – выпадающие из водного раствора минералы». Состав раствора и состав выпадающих минералов будет изменяться вдоль пространственно-временной координаты. П.Б. Бартон представил наглядную качественную

модель этого процесса, приводящего к формированию минеральной зональности в рудном теле.

Г. Хельгесон [89] показал, что, опираясь на принцип частичного равновесия, можно численно изучать физико-химические модели необратимой эволюции геохимических систем, не выходя за пределы действия обычной равновесной термодинамики. Результаты ФХМ необратимой эволюции геохимических систем Г. Хельгесон предложил выносить на диаграммы $(\lg m) - (\lg v)$, где m – число молей выпадающих минералов и зависимых компонентов водного раствора на 1 кг H_2O ; v – степень протекания процесса, отражающая количество горной породы, взаимодействующей с водным раствором.

Алгоритм Г. Хельгесона после некоторых дополнений и изменений послужил основой создания машинных программ, использующих стехиометрические уравнения реакций вместе с их уравнениями действия масс [115, 116].

И.К. Карповым разработан другой подход к ФХМ на ЭВМ необратимых процессов минералообразования [37]. 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.

Прежде чем перейти к непосредственному изложению алгоритма численного изучения физико-химических моделей необратимых процессов, рассмотрим основные положения, связанные с самой возможностью изучения необратимых процессов минералообразования на основе приложения методов равновесной термодинамики.

Можно условно выделить два уровня детальности физического описания природных процессов. Первый уровень – феноменологический. Это классическая термодинамика и термодинамика необратимых процессов. Феноменологический подход позволяет природные наблюдения и экспериментальные результаты со-

поставлять 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, 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.

Результаты, полученные на более глубоком физическом уровне, применяются на более высоких ступенях иерархии естественных наук. Для каждой научной области в определенный исторический период характерно использование по преимуществу какого-либо одного уровня физического проникновения в существо изучаемых явлений. Это определяется самой природой исследуемых объектов и явлений.

Наиболее существенная особенность природных процессов гипергенного и гидротермального минералообразования заключается в том, что они подчиняются принципу частичного равновесия. А этот феноменологический принцип, как будет показано ниже, позволяет изучать пути необратимой эволюции геохимических систем методами равновесной термодинамики даже в таких явно неравновесных процессах, как процессы выветривания, образования и деструкции тяжелых углеводородов в системе «нефть – газ – кероген».

Область приложения принципа частичного равновесия распространяется и на такие неравновесные процессы, как процессы последовательного минералообразования в экспериментальных исследованиях, моделирующих процессы выветривания и гидротермального изменения [133, 170]. Наиболее аргументи-

рованные данные [105, 142] свидетельствуют в пользу механизма простого растворения силикатов и алюмосиликатов без образования промежуточных слоев вновь образованных минералов, как предполагал ранее Г. Хельгесон [125]. Выпадение новых минеральных фаз происходит согласно принципу частичного равновесия по мере насыщения водного раствора относительно тех минеральных фаз, которые должны выпасть, поскольку достигнуты условия равновесия.

Справедливость принципа частичного равновесия доказывается также и результатами численного моделирования выветривания гранитов [117]. Эти результаты полностью соответствуют закономерностям выветривания, наблюдаемым на массивах горных пород, содержащих полевые шпаты.

Таким образом, даже в безусловно 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.

При описании методами равновесной термодинамики необратимых процессов приходится решать проблему, связанную с координатой времени, которая не фигурирует в уравнениях равновесной термодинамики. По нашему мнению, при существующем недостатке эмпирических данных по абсолютным скоростям растворения минералов или скоростям их превращений следует использовать относительные скорости, выраженные как отношения степеней полноты протекания реакций. Этот метод, несмотря на недостаток эмпирических данных, позволяет исследовать возможные пути необратимой эволюции геохимических систем при различных исходных предположениях в отношении скоростей растворения и превращения. Выбор наиболее вероятных моделей должен строиться по принципу их адекватности природным наблюдениям и экспериментальным данным.

Из раствора, неравновесного по отношению к исходным минералам, будут выпадать те минералы, с которыми согласно принципу частичного равновесия в данный момент времени равновесен раствор данного состава. Изменение химического состава раствора будет продолжаться до тех пор, пока вся система «исходные минералы – раствор» не придет в устойчивое термодинамическое равновесие. Силикатные минералы обладают близкими значениями растворимости. Поэтому соотношение их скоростей растворения будет зависеть от соотношения площадей поверхности различных минералов в различных парагенезисах. Последнее обстоятельство подсказывает идею использования при ФХМ необратимых процессов природного минералообразования относительных скоростей растворения, полученных на основе реальных петрографических и диалогических данных. Поскольку скорости реакций минералообразования в большинстве случаев неизвестны, в физико-химических моделях можно использовать относительные скорости так, как это делают Г. Хельгесон и др. [126].

Особенности изменения вектора b будут характеризовать закономерности необратимой эволюции изучаемой модели. В частности, по этой схеме можно исследовать процессы необратимой эволюции при растворении с одновременным испарением и выносом–привносом отдельных компонентов.

Отметим, что координата времени вводится через степени протекания реакций и относительные скорости растворения, или, в более общей постановке, скорости превращения минералов. Следует уточнить, что при *введении временной координаты мы ограничиваемся микроскопическим описанием превращений, не рассматривая кинетическую схему реакций*.

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».

Благодаря использованию принципа частичного равновесия, мы получаем неограниченные возможности применения методов равновесной термодинамики для изучения необратимых процессов. Здесь собственно кинетика процесса вводится на макроскопическом уровне – путем задания относительных скоростей растворения минералов. Относительные скорости могут быть пересчитаны и в абсолютном, если для этого имеется соответствующая информация. Подход к изучению необратимых процессов со стороны не кинетических схем, а равновесной термодинамики имеет то преимущество, что в нем сохраняется физико-химическое содержание процессов минералообразования.

3.7. ОБРАТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В ГЕОХИМИИ И ПЕТРОЛОГИИ

Под обратными задачами будем понимать задачи ФХМ, 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, а также от расширения фонда надежных термодинамических характеристик индивидуальных веществ, представляющих интерес в геохимии и петрологии.

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. В исходные данные обязательно включают экс-

периментальные данные о растворимости, информацию о концентрации некоторых зависимых компонентов в водном растворе, мольных количествах зависимых компонентов и фаз мультисистемы в условиях ее термодинамического равновесия.

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. Предполагаются известными и термодинамические характеристики зависимых компонентов мультисистемы.

3. Расчет парциальных давлений газов в резервуаре, равновесном с открытой системой. Предполагается известным аналитический состав открытой системы относительно инертных и вполне подвижных независимых компонентов, а также термодинамические свойства зависимых компонентов в открытой системе и резервуаре, температура и общее давление.

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

Каждый выделенный класс имеет вполне определенные области геохимических приложений, характеризуется рядом особенностей в постановке задачи, в составе исходной информации, в процедуре решения, находящих свое отражение в алгоритме и программе. Однако между классами нет резких границ. Возможны и комбинированные постановки обратных физико-химических задач.

В теоретическом плане обратные физико-химические задачи в геохимических и петрологических приложениях естественно разделяются на две группы. В первую объединяются первый и второй классы, во вторую – третий и четвертый.

Алгоритмы решения обратных физико-химических задач часто состоят из специально организованной серии решений прямых задач. Например, построение петрогенетической сетки в координатах температуры и давления производится путем решения некоторого множества прямых задач. Непосредственной целью построе-

ния является оценка области температуры и давления, которой соответствует поле устойчивости конкретного минерального парагенезиса. Вся процедура сводится к решению обратной физико-химической задачи, достигаемому косвенным путем. Но в других случаях обратные физико-химические задачи не сводятся к простому решению некоторого конечного множества прямых задач. Они ставятся как единые, специального вида задачи, решения которых дают оценку неизвестных физико-химических характеристик индивидуальных веществ. Их качественное отличие заключается в поиске *исходных условий*, обеспечивающих получение единственного решения.

Прежде чем приступить к постановке обратных физико-химических задач, остановимся кратко на тех методах исследования, которые в настоящее время существуют в химии, геохимии и петрологии. В аналитической химии широко практикуются элементарные графические и аналитические методы обработки результатов. С помощью этих методов определяются возможная стехиометрия и термодинамические характеристики веществ. В сложных многокомпонентных системах эти методы оказываются малопригодными. Приходится прибегать к дополнительным предположениям с целью упрощения модельного отображения термодинамической структуры исследуемой системы. Многомерная задача редуцируется к задаче с одним–двумя неизвестными, что неизбежно снижает точность обработки экспериментальных данных.

Во всех предложенных подходах решения обратных физико-химических задач аналитической химии ставятся задачи с определенным видом химического равновесия. Это обстоятельство связано, с одной стороны, со спецификой обратных задач аналитической химии, с другой – со сложившимися традициями. В геохимии, напротив, большое внимание уделяется задачам определения температуры и давления по результатам петрологических наблюдений. Это задачи геотермобарометрии, решение которых и петрологические приложения рассмотрены в ряде монографий [17, 24, 75, 76].

Создание эмпирических геотермобарометров на основе коэффициентов распределения элементов в сосуществующих минералах относится к одному из серьезных достижений геохимии и петрологии последних десяти лет. Постоянный геологический контроль исключает появление слишком грубых ошибок, позволяет хотя бы приближенно наметить возможные области температур и давлений, в которых «работает» конкретный геотермобарометр.

При систематическом решении задач геотермобарометрии существующая теоретическая основа – зависимость коэффициентов распределения элементов в сосуществующих минералах от температуры и давления – не может быть признана удовлетворительной. Термодинамическая модель геотермобарометрии, должна с самого начала строиться таким образом, чтобы в ней учитывалось влияние всех зависимых компонентов минеральных систем. Совершенно необходимо использование той ценной информации, которая связана с изменениями мольных количеств всех фаз парагенезиса, а не только с изменениями концентраций отдельных зависимых компонентов двух–трех сосуществующих минералов данного парагенезиса. При этом обратные задачи должны ставиться не только в системах, но, главным образом, в открытых мультисистемах.

Подытожим главное. Постановки и процедуры численного решения обратных физико-химических задач геохимии и петрологии как обратных задач математического программирования с конструктивным привлечением термодинамической модели открытых по Д.С. Коржинскому систем существенно расширяют возможности ФХМ природных процессов минералообразования. Эти разработки находят полезное приложение в смежных областях физико-химических исследований: в химической технологии, металлургии, аналитической химии, энергетике.

4. ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Выделим кардинальные проблемы физико-химического моделирования, без решения которых невозможно успешное применение данного метода исследования:

1. Расчет и согласование исходных термодинамических данных;

2. Математическая и термодинамическая постановка физико-химических моделей, наиболее адекватно отражающая специфику природных геохимических процессов;

3. Алгоритмическое обеспечение задач ФХМ;

4. Создание комплекса рабочих программ, необходимых для численного серийного решения широкого круга задач физикохимии природных процессов;

5. Разработка и создание физико-химических моделей наиболее типичных задач геохимии и петрологии, геологии и геохимии нефти и газа (так называемых тестовых или эталонных задач).

Каждая проблема рассматривается как незаменимый элемент единой концептуальной схемы физико-химического моделирования природных процессов. Прямые и обратные информационные связи этих элементов изображены на рис. 4.1.

4.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

На начальной стадии постановки задачи должны быть заданы внешние условия (независимые параметры состояния), в которых находится система, ее химический (например, элементный) состав. Необходимо знать набор фаз, образование которых вероятно в данной системе. Требуется также определить, какие параметры системы необходимо рассчитать. Например: определить, какие фазы будут присутствовать в системе при равновесии и каков будет состав этих фаз, объем системы, теплосодержание, давление и т.д.



Рис. 4.1. Схема связей основных функциональных элементов физико-химического моделирования природных процессов на ЭВМ

4.2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Химический состав системы предопределяет количество содержащегося в ней вещества. Он обычно выражается через стехиометрические единицы, т.е. указываются мольные количества химических элементов, составляющих вещество системы. Если система открыта, то вещество может поступать в систему из окружающей среды или, наоборот, покидать систему. В этом случае заданное валовое количество «подвижного» компонента может рассматриваться как начальное содержание его в системе и может отличаться от его количества в той же системе, но достигшей состояния равновесия.

Формируя список зависимых компонентов модели, следует помнить, что существуют минералы, которые заведомо неустойчивы в том

диапазоне температур и давлений, в котором проводится моделирование. Включение таких минералов в список потенциально возможных фаз в большинстве случаев не отражается на результатах расчетов (при условии, если в модели предусмотрены более устойчивые продукты разложения таких минералов), однако это может значительно усложнить процесс формирования модели и затруднить обработку результатов моделирования. Поэтому заведомо неустойчивые минералы не следует включать в модель геохимической системы, соблюдая *принцип разумной достаточности или полноты модели*.

Фазы переменного состава также могут быть описаны в модели с различной полнотой. Например, моделируя С–Н систему, можно рассматривать газовую фазу как смесь всех стехиометрически возможных газов, что исключает пропуск возможного в равновесии компонента. В то же время практическое использование такой модели окажется неудобным из-за технических трудностей (главным образом на этапах подбора и согласования исходных термодинамических данных). Здесь допустим компромисс: в моделях фаз переменного состава можно не учитывать те компоненты, которые содержатся в пренебрежительно малых количествах или заведомо не существуют в рамках заданных *PT*-условий.

4.3. ИСХОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Для успешного применения методов физико-химического моделирования необходимо постоянное накопление новой и систематизация существующей термодинамической информации. Известен достаточно обширный круг методов, позволяющих получать новые и уточнять старые термодинамические данные. Перечислим несколько наиболее часто употребляемых подходов.

4.3.1. Методы получения исходных термохимических данных

Термодинамические функции веществ могут быть получены несколькими способами:

1. Калориметрическими измерениями, на основе которых устанавливаются зависимости теплоемкостей от температуры,

теплоты образования соединений, теплоты фазовых и полиморфных превращений. Экспериментальные данные затем служат отправным пунктом для расчета термодинамических функций ΔH , ΔG , S , C_p и т.д.

Термодинамические потенциалы веществ или реакций можно вычислить из значений теплоты образования, энтропии и теплоемкости с учетом третьего закона термодинамики по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \left(\Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) - \left(T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \right),$$

которое является развернутым видом уравнения (2.17).

2. Экспериментальным изучением равновесий при данных температуре и давлении.

Термодинамические потенциалы реакций можно определить непосредственно из уравнений констант равновесия реакции, пользуясь уравнением:

$$RT \ln K_p = RT \ln p = \Delta G_T^0,$$

где K_p – константа равновесия реакции; p – давление паров.

3. Измерением электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов.

В этом случае термодинамические потенциалы реакций можно непосредственно получить из данных ЭДС по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -n_e FE,$$

где n_e – заряд иона, Кл; F – число Фарадея, Кл/моль; E – ЭДС гальванического элемента, В; при условии, что рассматриваемая реакция служит источником тока в гальваническом элементе.

4. Термохимическими расчетами, основанными на законе Гесса.

5. Расчетами на основе экспериментально полученных спектроскопических данных (методами статистической и квантовой механики).

6. Расчетами на основе полуэмпирических закономерностей, наиболее часто употребляющимися в тех случаях, когда отсутству-

ют данные, полученные непосредственно экспериментальными измерениями.

Таким образом, на основе экспериментально определенных значений теплоты образования, энтропии, теплоемкости и т.д. всегда с достаточной точностью можно вычислить любые термодинамические потенциалы, опираясь на базовые соотношения термодинамических величин. За последние 10–15 лет достигнуты значительные успехи в области экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств газов, водных растворов, жидких углеводородов и минеральных веществ. Однако непосредственное использование термодинамических потенциалов, полученных эмпирическими и полуэмпирическими методами, требует их согласования с данными экспериментальной петрологии.

Создание современной математической модели согласования термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии требует решения следующих вопросов:

1. Выбор аппроксимирующего уравнения, который определяется явным аналитическим выражением термодинамических функций, описывающих изобарно-изотермические условия равновесия и уровнем детальности представления исходных данных, который непосредственно связан с уровнем их неопределенности.

2. Выбор критерия согласования, т.е. выбор некоторой функции невязок между экспериментально измеренными величинами ΔG^0 реакций и этими же величинами, вычисленными по аппроксимирующим уравнениям модели. Рассчитанные термодинамические характеристики минералов в модели согласования должны быть такими, чтобы критерий согласования принимал минимальное значение. Критерием согласования может быть сумма квадратов невязок, наибольшая по модулю невязка, любая другая неотрицательная функция невязок.

3. Выбор надлежащей меры точности согласования, учитывающей существенную неоднородность погрешностей термодинамических характеристик минералов (ΔG_{f298}^0 , S_{298}^0 , уравнений теплоемкости) и ΔG^0 реакций. Во многих отношениях правильный выбор меры точности – основной вопрос всей задачи согласования.

Задача согласования термодинамических характеристик минералов по данным экспериментальной петрологии заключается в том, чтобы на основании аналитических соотношений, выражающих зависимость ΔG^0 реакций от термодинамических параметров модели, уточнить термодинамические характеристики минералов (ΔG_{f298}^0 , S_{298}^0 , $C_p = f(T)$) таким образом, чтобы расчетные и экспериментальные значения ΔG^0 во всей совокупности были наиболее близки друг к другу.

4.3.2. Расчет эмпирических коэффициентов уравнения теплоемкости

Очевидно, что аналитическая форма представления термодинамических свойств является наиболее удобной и эффективной. Вместо громоздких массивов [90], состоящих из таблиц термодинамических свойств веществ, которые необходимо подготовить, проверить, ввести в компьютер, в аналитическом представлении достаточно ввести уравнения теплоемкости, задать интервалы изучаемых температур и давлений и указать желаемый шаг их изменения.

Аналитическая форма уравнения изобарной теплоемкости играет важную роль в уравнениях состояния веществ. От нее зависит точность представления первичных экспериментальных данных, экстраполяционные возможности в областях температур за пределами изученных. С целью получения приращения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в заданных температурных интервалах уравнение теплоемкости должно легко интегрироваться.

Классическое уравнение Майера–Келли теоретически обоснованное [132, 141] имеет вид:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (4.1)$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты. Но все же проблема выбора наилучшего уравнения теплоемкости до сих пор привлекает внимание специалистов [25, 109, 123, 127–129, 154, 155, 160, 162].

В целях расширения интервала аппроксимации в уравнение Майера–Келли вводят дополнительные члены. В ряде исследований дополнительно используется квадрат температуры (коэффициент d) [62, 83]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (4.2)$$

что позволяет представлять термодинамические свойства как органических, так и неорганических веществ.

В работе [168] используется пятичленное уравнение теплоемкости

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3}, \quad (4.3)$$

которым аппроксимированы термодинамические свойства 3200 неорганических соединений.

Уравнение теплоемкости с кубом температуры [81]

$$C_p = a + bT + dT^2 + fT^3 \quad (4.4)$$

используется в тех случаях, когда аппроксимируются термодинамические свойства газов.

Широкое применение находит уравнение

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + gT^{-0,5}, \quad (4.5)$$

лучше других описывающее изменение теплоемкости вблизи стандартной температуры за счет последнего члена [158].

То же самое уравнение используют и Р. Пауэлл с Т. Холландом, исключив предварительно квадратичный член [128, 129]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + gT^{-0,5}. \quad (4.6)$$

В работах [101–104, 152] на основе исследований экстраполяционных свойств уравнения Майера–Келли и ряда других полиномиальных уравнений Р. Берманом и Т. Брауном предложено уравнение теплоемкости следующего вида:

$$C_p = a + cT^{-2} + eT^{-3} + gT^{-0,5}. \quad (4.7)$$

Это уравнение, полученное путем обработки экспериментальных данных по теплоемкости в диапазоне 250–1000 К, дает хорошие результаты по экстраполяции в высокотемпературную область.

В последние годы все больше внимания уделяется теоретическому обоснованию формы уравнения теплоемкости [162]. Некоторые исследователи [157] считают, что уравнение Бермана–Брауна необходимо дополнить логарифмом температуры, позволяющим описывать ход теплоемкости в зоне температур, отвечающей области предплавления:

$$C_p = a + cT^{-2} + eT^{-3} + gT^{-0,5} + i \ln T. \quad (4.8)$$

В ряде случаев можно воспользоваться не нашедшим пока применения уравнением, включающим экспоненциальный член [95].

Обобщенное уравнение изобарной теплоемкости имеет следующий вид:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3 + gT^{-0,5} + hT^{-1} + i \ln T. \quad (4.9)$$

К нему без дополнительной обработки могут быть сведены как представленные выше уравнения, так и любые другие, применяемые в термодинамических справочниках и базах данных. Однако это уравнение пригодно лишь в том случае, когда рассматриваемое соединение не имеет фазовых переходов. В противном случае целесообразно использовать уравнения Бермана–Брауна (4.7) или Ричета–Фуке (4.8), которые дают наиболее близкие к экспериментальным значения теплоемкости в высокотемпературной области, что наглядно продемонстрировано на рис. 4.2 *a–в*.

Здесь представлена экспериментально определенная теплоемкость газообразных CH_4 , F_2 и Si в интервале температур 298,15–6000 К и экстраполяционная, определенная по уравнениям разного вида (4.1–4.9) в интервале температур 298,15–1200 К.

Сопоставив результаты экстраполяции величин теплоемкости рассматриваемых соединений, можно с полной уверенностью считать, что независимо от хода кривой, описывающей измене-

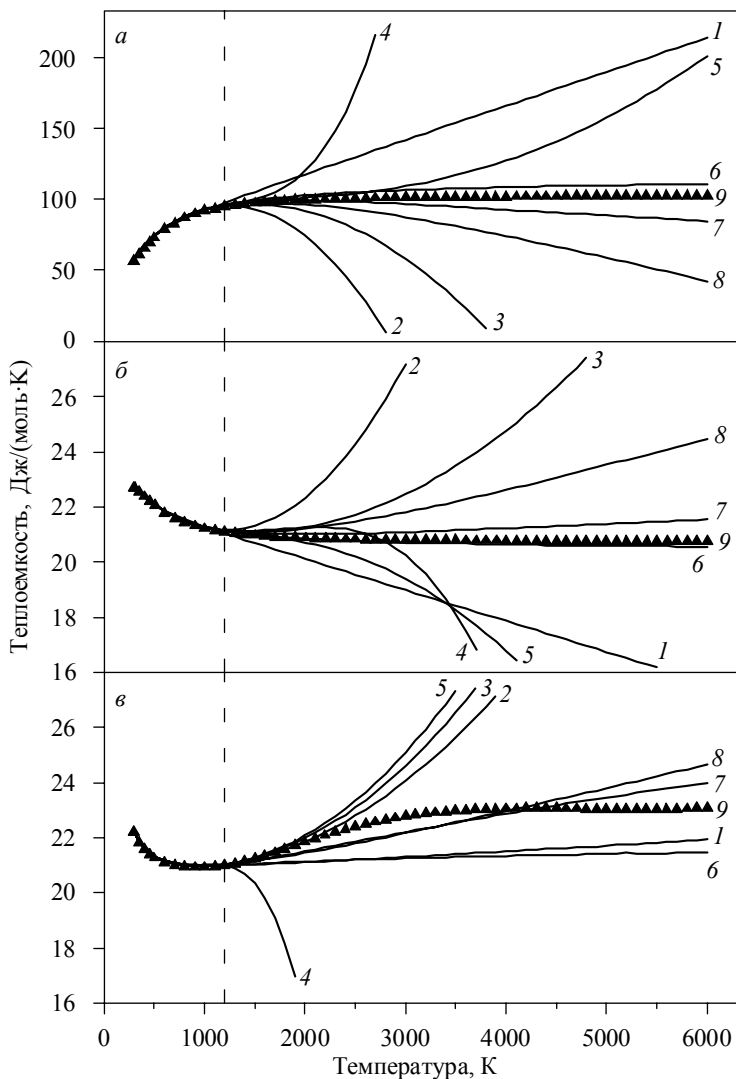


Рис. 4.2. Аппроксимация величины теплоемкости по уравнениям: 1 – Майера–Келли; 2 – Сталла; 3 – Якокавы; 4 – Праусница, Рида, Шервуда; 5 – Хааса–Фишера; 6 – Бермана–Брауна; 7 – Ричета–Фуке; 8 – Холланда–Пауэлла; 9 – экспериментальные значения теплоемкости; а – CH_4 (газ); б – F_2 (газ); в – Si (газ). Температурный интервал экспериментальных величин C_p , используемых в аппроксимации, 298,15–1200 К

ние экспериментально определенной теплоемкости, наиболее точное приближение дают уравнения Бермана–Брауна (4.7) и Ричета–Фуке (4.8).

Результаты экстраполяции величин теплоемкости показали, что в расчете коэффициентов уравнений теплоемкости зависимых компонентов исследуемой системы необходимо использовать следующие принципы:

1. Аппроксимацию величины теплоемкости большинства газов следует проводить по обобщенному уравнению, которое на всем интервале температур (298,15–6000 К) очень точно, с ошибкой не более 0,1–0,2%, описывает ход экспериментальной кривой (независимо от ее формы) теплоемкости. Теплоемкость газов, у которых известный температурный интервал теплоемкости уже, чем 298,15–6000 К, экстраполировать по уравнению Бермана–Брауна до 6000 К.

2. Теплоемкость кристаллических и жидких компонентов, не имеющих фазовых переходов экстраполировать также по уравнению Бермана–Брауна до 6000 К.

3. Теплоемкость кристаллических и жидких компонентов, которые имеют один или несколько фазовых переходов, в интервалах между ними аппроксимировать индивидуальным подбором одного из уравнений, после последнего фазового перехода экстраполировать по уравнению Бермана–Брауна.

5. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ

Создание современной теоретической и экспериментальной базы позволило поставить и решить ряд фундаментальных задач в петрологии и геохимии методами ФХМ. К настоящему времени опубликовано большое число работ, содержащих как конкретные результаты, так и анализ методов, применяемых при ФХМ в космохимии и геохимии. Выделим два наиболее существенных для нас направления исследований в изучении углеводородных систем.

Первое касается раскрытия законов эволюции углеводородного вещества в космогонических системах на стадии конденсации вещества в допланетном облаке (ДПО).

Второе – изучение закономерности распределения углеводородов в условиях земных недр, что позволяет познать фазовый состав и законы преобразования углеводородного вещества при восхождении флюидов из земных недр на поверхность.

5.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА В ДОПЛАНЕТНОМ ОБЛАКЕ

За время интенсивного исследования планет с помощью космических аппаратов накоплен огромный фактический материал по физике и химии планетарных атмосфер, а также по химическому составу грунта Луны, Венеры и Марса. Однако возможность определения минерального состава пород поверхности Венеры и Марса *in situ* представляет сложную не только техническую, но и экономическую задачу. Сложность природных систем (многокомпонентность и многофазность) и многофакторность процессов, происходящих в них, а также большие пространственно-временные масштабы этих систем не позволяют проводить адекватные натурные эксперименты. В такой ситуа-

ции практически единственным выходом является привлечение для решения этих задач методов ФХМ со всем арсеналом возможностей, которые предоставляет современная вычислительная техника.

Более чем за полувековую историю расчетов равновесной конденсации минеральных фаз из газа ДПО исследователями были рассмотрены различные аспекты этой проблемы. Постараемся кратко осветить основные этапы этих исследований.

Расчет последовательности и температур конденсации различных компонентов ДПО может быть сделан для высоких температур тем же способом, который был применен Дж. Ларимером [134], но с одним важным исключением. Когда какая-либо кристаллическая фаза приходит в стабильное состояние, она находится в равновесии с газами, состав которых во многих случаях подвержен заметным изменениям. Эти изменения, в свою очередь, определяют последующую температуру конденсации более низкотемпературных конденсатов. Во всех ранних моделях ДПО [112, 136, 140, 166, 167] применялась одна и та же методика расчета термодинамического равновесия константы реакций.

Рассмотрим наиболее весомые результаты этих исследований. В работе [139] на основе расчетов в системе C–H–O была показана невозможность конденсации углерода из газа ДПО (при современном отношении C:O \ll 0,5), несмотря на то, что графит, наряду с органическим веществом, является важной составной частью углистых хондритов. Для устойчивого существования графита (при $P = 10^{-4}$ бар) необходимо, чтобы отношение C:O $>$ 1 [135].

Расчеты химического равновесия, включающие практически все значимые элементы ДПО, впервые были проведены в работах [140; 134], затем продолжены в работах [121, 122, 137, 138, 161, 171]. В результате была установлена последовательность процесса конденсации элементов в космохимических системах. В качестве исходного состояния принят высокотемпературный газ солнечного состава и на основе термодинамических данных вычислена последовательность выделения из него твер-

дых фаз при понижении температуры в ДПО. Первые конденсаты состоят из группы труднолетучих рассеянных элементов Os, Re и Zr. Они конденсируются при температуре значительно выше температуры конденсации корунда, который является первым конденсатом сложного химического состава. При температуре 1500 К ($P = 10^{-4}$ бар) весь титан и большая часть кальция уже конденсировались в виде перовскита (CaTiO_3) и геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) [171]. Элементы U, Pu, Th, Ta и Nb, вероятно, в значительной степени конденсируются в виде примесей в составе твердого раствора в CaTiO_3 . При температуре 1400 °С образуется форстерит Mg_2SiO_3 , в который переходит большая часть магния. Троилит становится устойчивым при температуре 700 °С, образуясь в результате взаимодействия сероводорода с железом. Результаты термодинамических расчетов конденсации минеральных фаз приведены в табл. 5.1.

Основные результаты применения термодинамических расчетов к космогоническим процессам можно сформулировать в следующем виде:

Достоверность и устойчивость решений, полученных методом равновесной термодинамики, базируются на обратной связи между исследуемыми моделями и поддерживающим их надежным и достоверным информационным обеспечением – первичными экспериментальными данными, погрешности которых согласованы с погрешностью результатов моделирования.

Рассмотренные модели преобразования вещества в допланетном облаке и внешних оболочках планет земной группы, конечно же, не охватывают все процессы трансформации протовещества. Тем не менее, они могут рассматриваться как начальный этап в создании непрерывного ряда представлений об эволюции вещества от конденсации межзвездной пыли до процессов, происходящих в недрах, на поверхности и в газовых оболочках планет.

При исследовании неизотермической фракционной конденсации получен состав «модельного» вещества, которое, после приведения в равновесие, близко по фазовому и химическому составу

Таблица 5.1

Температурный интервал и последовательность конденсации минеральных фаз в ДПО ($P = 10^{-3}$ бар)

Минеральная фаза	Источник							
	[121]		[161]		[171]		[96]	
Температуры появления и исчезновения, °С								
Корунд	1758	1513	1726	1476	1765	1755	1771	1466
Хибонит	–	–	–	–	1755	1520	–	–
Перовскит	1647	1393	1611	1409	–	–	1692	1412
Геленит	1625	1450	1640	1421	1660	1430	1640	1440
Шпинель	1513	1362	1476	1431	1500	1410	1466	1418
Железо	1473	–	1457	–	1475	570	1459	–
Диопсид	1450	–	1425	–	1430	–	1440	398
Форстерит	1444	–	1431	–	1460	–	1431	–
Анортит	1362	–	1433	–	1410	500	1418	610
Ti ₃ O ₅	1393	1125	1409	1134	–	–	1412	1253
Энстатит	1349	–	1359	–	1400	570	1381	–
Ильменит	–	–	1134	1015	–	–	–	–
Рутил	1125	–	1015	854	–	–	1253	596
Нефелин	–	–	–	–	–	–	1055	819
Микроклин	1000	–	628	468	–	–	1019	368
Альбит	–	–	–	–	1230	–	819	407
Троилит	700	–	621	–	680	–	693	–
Герцинит	–	–	–	–	630	–	610	–
Ильменит	–	–	854	–	–	–	596	–
Альмандин	–	–	533	–	–	–	–	–
Биотит	–	–	468	–	–	–	–	–
Фаялит	–	–	–	–	570	–	423	–
Na-флогопит	–	–	–	–	–	–	407	–
Тремолит	–	–	–	–	430	398	–	–
Истонит	–	–	–	–	–	–	368	–

Примечание. В работе [153] приводятся данные по равновесной конденсации из газа солнечного состава при $P = 10^{-5}$ бар (давление на два порядка меньше, чем для результатов, приведенных в данной таблице) и хотя последовательность конденсации минералов практически повторяет «классическую», температуры появления и исчезновения фаз оказываются смещенными.

веществу обыкновенных хондритов. Расчетами динамики фракционной конденсации и последующего взаимодействия «модельного» вещества с остаточными (после конденсации) газами допланетного облака в процессе остывания впервые удалось воспроизвести вероятный механизм формирования вещества энстатитовых и углистых хондритов.

5.2. МОДЕЛИ ГАЗОВЫХ ОБОЛОЧЕК ВЕНЕРЫ И МАРСА

Высокая температура поверхности планеты Венера может рассматриваться как фактор, способствующий химическому взаимодействию газов атмосферы с горными породами и, как следствие, зависимости состава атмосферы от результатов химических процессов на границе раздела атмосфера – поверхность.

В 1964 г. Р. Мюллер [145] предположил, что в вертикальном профиле атмосферы Венеры можно выделить три зоны:

- зона химического равновесия, где состав газов отвечает равновесным соотношениям в приповерхностном слое тропосферы;
- зона термохимических реакций;
- зона фотохимических реакций в верхней атмосфере, где идет диссипация Н и Не, фотолиз водяного пара и образование CO_2 .

В этой работе особо подчеркивалось, что принцип глобального химического квазиравновесия позволяет применить термодинамические расчеты для вычисления равновесного состава газов, для которых нет инструментальных данных (табл. 5.2).

В работе [87] была развита идея о возможном химическом равновесии в подоблачной тропосфере Венеры (ниже 36 км) – зоне преобладания термохимических равновесных процессов. Для условий этой зоны были выполнены расчеты состава ее компонентов в рамках системы H-O-N-C-S по константам равновесия газофазных реакций. Показано, что в условиях химического равновесия должен существовать вертикальный градиент состава микрокомпонентов, обусловленный *PT*-профилем атмосферы и буферизирующим действием пород поверхности. Например, концентрация SO_2 на высоте 26 км должна уменьшаться на 8–9 порядков по сравнению с уровнем «0» км.

Таблица 5.2

Относительное содержание по объему микрокомпонентов приповерхностной тропосферы Венеры по данным равновесных расчетов и инструментальных измерений; P , бар

Газ	Источник						Инструментальные данные
	[143–147]	[87]	[90, 91]	[58]	[173]	[96]	
CO	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	10^{-3}	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
SO ₂	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
COS	–	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
S ₂	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
H ₂	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-9}	$4 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
O ₂	10^{-27}	10^{-24}	10^{-23}	–	10^{-23}	10^{-22}	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Примечание. В работах [26, 113] приведена величина $\lg P_{O_2} = 21,3 \pm 0,2$ ($P_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-22}$ бар) бар, которая находится в хорошем согласии с нашими расчетами равновесного состава приповерхностной атмосферы.

Из модели, близкой по смыслу модели атмосферы, предложенной в работе [151], следует, что облачный слой характеризуется неравновесными условиями; существование вертикальных градиентов концентрации H₂O и серосодержащих газов можно связать с их участием в процессах формирования облачного конденсата; приповерхностная атмосфера характеризуется крайне низким парциальным давлением кислорода.

И.Л. Ходаковским с соавторами [90] и независимо В.А. Краснопольским [58] были разработаны модели химического состава тропосферы. Основные допущения таких моделей заключаются в следующем: тропосфера в целом неравновесна, за исключением приповерхностного слоя мощностью в первые километры, где господствует наиболее высокая температура, а процессы гетерогенного катализа на границе раздела «атмосфера – поверхность» могут

благоприятствовать установлению химического равновесия в отношении некоторых компонентов.

Полученный модельный состав приповерхностной тропосферы характеризуется преобладанием окисленных форм серосодержащих газов ($\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S} + \text{COS}$) и крайне низкой концентрацией кислорода (см. табл. 5.2). Сделан важный вывод о том, что сосуществование H_2S и O_2 в условиях поверхности Венеры нереально.

Первый расчет минерального состава грунта Венеры методом минимизации свободной энергии Гиббса открытой мультисистемы «атмосфера – породы поверхности» представлен в работе И.К. Карпова и др. [45]. Была рассчитана сложная мультисистема, состоящая из 52 минеральных фаз и 14 газов.

И.Л. Ходаковский [90] существенно расширил список зависимых компонентов. В модель были включены 75 минеральных фаз, привлечены данные по составу приповерхностной зоны атмосферы, приведенные в работе К.П. Флоренского [87]. Основной результат этих моделей можно свести к следующим положениям:

– породы основного и среднего состава могут содержать до 40% об. эпидота, т.е. представляют собой измененные аналоги базальтов и андезитов;

– карбонаты могут быть устойчивы только в минеральных ассоциациях ультращелочных пород, т.е., по всей вероятности, связанные формы углерода в коре отсутствуют или их содержание пренебрежимо мало.

Результаты моделирования процесса взаимодействия поверхности с газовой оболочкой Венеры позволили дать прогноз фазового состава пород, указать минералы, в которые связываются летучие S, Cl, F, а также H_2O : пирит, ангидрит, флогопит, тремолит и предсказать обогащение вещества поверхности серой, что было подтверждено инструментальными исследованиями грунта планеты космическими аппаратами «Венера-13», «Венера-14» и «Вега-2».

Методами равновесной термодинамики определен фазовый состав грунта в месте посадки космического аппарата «Викинг». Установлены минеральные формы, в которых связаны летучие компоненты: водяной пар фиксируется в монтмориллоните, тальке,

солях; сера – в сульфатах магния и кальция; хлор – в хлоридах кальция, магния, натрия.

С помощью термодинамического анализа устойчивости минералов в условиях поверхности Марса была рассмотрена стабильность гематита. Результаты термодинамических расчетов показали, что этот минерал нестабилен на современной поверхности и может дегидратировать с образованием гематита. Подробный анализ устойчивости породообразующих минералов, изверженных пород и продуктов их выветривания в контакте с химически активными газами современной атмосферы Марса (O_2 , H_2O , CO_2) приведен в работе Дж. Гудинга [120]. В этой работе показано, что конечными продуктами выветривания оливинов, пироксенов и основных плагиоклазов могут быть гематит, магнезит, кальцит, доломит, кварц и корунд. Возможным промежуточным продуктом выветривания является тальк. Альбит, микроклин и апатит могут быть устойчивыми к химическому выветриванию. Кальциевый монтмориллонит, сапонит и нонтронит метастабильны и, в принципе, могут распадаться с образованием талька, каолинита, кальцита, магнезита, гематита, кварца и корунда. Из минералов глин на Марсе устойчивы: каолинит, кальциевый, натриевый и калиевый бейделлиты. Судя по результатам термодинамических расчетов, современное выветривание без участия жидкой воды не должно вести к образованию существенных количеств глинистых минералов. В то же время эти минералы могут быть важнейшими продуктами выветривания в присутствии жидкой воды при температуре выше 273 К.

М.Ю. Золотов [174] рассчитал равновесный минеральный состав ассоциации минимизацией свободной энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях 17-компонентной (O–H–C–Cl–F–S–N–K–Na–Ca–Mg–Fe–Mn–Al–Ti–Si–P) системы «порода – атмосфера Марса». В качестве исходной информации были использованы 157 минеральных фаз и 7 газов. Расчеты минеральных ассоциаций проводили при 240 К. Скорость химических реакций при 240 К будет существенно выше, чем при среднепланетарной температуре (~210 К), поэтому можно ожидать большего приближения системы «порода – атмосфера» к равновесию. Моделировался минеральный

состав конечных продуктов выветривания перидотитового коматита, базальта, риолита, а также некоторых породообразующих минералов: оливина, авгита, лабрадора, магнетита и пирита. Исходный химический состав соответствовал пробе грунта с места посадки космического аппарата «Викинг-1».

Вычисления проводили для двух парциальных давлений водяного пара: $2 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-7}$ бар. Состав атмосферы задавали разными наборами летучих компонентов по следующим пяти моделям:

- 1) $O_2, CO_2, H_2O, SO_2, HCl, HF, N_2$;
- 2) $O_2, CO_2, H_2O, HCl, HF, N_2$;
- 3) $O_2, CO_2, H_2O, HCl, N_2$;
- 4) O_2, CO_2, H_2O, HF, N_2 ;
- 3) O_2, CO_2, H_2O .

Результаты термодинамического анализа устойчивости породообразующих минералов на современной поверхности Марса показали, что при взаимодействии атмосферных газов с твердыми фазами в грунте возможны следующие процессы:

1. Окисление силикатов двухвалентного железа и марганца до гематита и шролузита соответственно; магнетита, титаномагнетита и ильменита до гематита и рутила; сульфидов железа до гематита и сульфатов Fe^{3+} .

2. Гидратация породообразующих силикатов и последующая фиксация молекулярной воды и группы (ОН) в минералах-новообразованиях: тальке, Na-монтмориллоните, бейделлите, солях.

3. Карбонатизация силикатов кальция и магния в отсутствие SO_2 в атмосфере.

4. Связывание атмосферного азота в форме нитратов.

Если некоторые вторичные минералы современного грунта были образованы в условиях более теплого климата, в частности, в присутствии жидкой воды, то в настоящее время возможен распад и дегидратация кристаллических модификаций $FeOOH$, распад нон-тронита. При появлении в атмосфере SO_2, HCl и HF эти газы или их аэрозоли могут взаимодействовать с минералами с образованием соответствующих солей.

5.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ С–Н–N–O–S В *PT*-УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ, ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И КОСМОГЕНИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Термодинамическое изучение С–Н–N–O–S систем в *PT*-условиях земной коры и верхней мантии насчитывает более чем полувековую историю. Внимание исследователей привлекали вулканические газы, флюидные включения магматических, метаморфических пород и гидротермальные процессы.

Рассмотрим модели, которые, как и прежде, представляют научный интерес. Б.М. Френчем [114] исследована система С–Н–O в интервале температур и давлений (327–927 °С; 1–10 кбар), соответствующем условиям метаморфических и некоторых магматических процессов. Определялось парциальное давление смеси 5 газов (H₂O, CO₂, CO, H₂ и CH₄) в равновесии с графитом. Установленные в результате моделирования закономерности в составе газовой фазы сводятся к следующему: при постоянных *T* и f_{O_2} возрастание давления приводит к образованию более восстановленной газовой фазы, обогащенной метаном и водородом; в условиях когда *P* и f_{O_2} фиксированы, увеличение температуры приводит к формированию окисленной газовой фазы, содержащей H₂O, CO₂ и CH₄. Воды всегда больше, чем углекислого газа, даже если в газовой фазе преобладает метан. При низкой температуре и высоком давлении, в условиях низких значений f_{O_2} , доминирующим компонентом газовой фазы является метан. Возрастание f_{O_2} сопровождается увеличением доли H₂O, CO₂ и CO. Равновесие рассчитывалось по константам равновесия.

Дж. Холувэй и Р. Риз [130] исследовали равновесный состав системы С–O–N–H при давлении до 10 кбар, и температуре 800–1000 °С. Использовался метод минимизации свободной энергии Гиббса. Список потенциально возможных компонентов включал 47 неорганических газов, в том числе азотсодержащих и органические соединения (C₁–C₅). Исходный состав системы соответствовал 1 молю CH₅N₃·HNO₃, содержание H₂ изменялось

от 0 до 0,333 моля. Согласно расчетам, главными компонентами во флюиде при 800 °С и 1 кбаре являются H_2O , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 и H_2 . По мере снижения мольной доли водорода во флюиде убывало количество водородсодержащих газов (H_2O , CH_4 , NH_3) и возрастала доля N_2 , CO_2 и CO .

А.А. Маракушев и Л.Л. Перчук [67] с помощью термодинамического моделирования проводили оценку фугитивности кислорода ($t = 25\text{--}1327$ °С; $P = 1\text{--}10$ кбар) в мантийных флюидах. Ювенильный флюид рассматривался как смесь «водородного» ($H_2O + H_2$), «углеродного» ($CO_2 + CO$) и «углеводородного» компонентов. По их мнению, флюид представлен восстановленными газами, окисляющимися по мере подъема к земной поверхности.

Ф.А. Летниковым с сотрудниками [88] исследовано термодинамическое равновесие системы C–H–N–O–S с пиролитом и базальтом в условиях геобаротермического градиента при температуре от 100 до 1650 °С и давлении от 1 до 250 кбар. Важной особенностью этой модели является то обстоятельство, что PT -область исследования системы существенно расширена и впервые рассчитано равновесие мантийного флюида с породами, соответствующими пиролитовому и эклогитовому составам. Список потенциально возможных в равновесии газов состоял из 18 компонентов, в том числе легких углеводородов (УВ) от метана до бутана включительно, и серосодержащих компонентов, таких, как SO_2 , SO_3 , COS . С целью выяснения влияния соотношения водорода и углерода на состав равновесного флюида, оно изменялось от резкого преобладания водорода (2% H_2O в пересчете на водород) до двукратного преобладания углерода. В другом составе преобладал углерод (3% CO_2 в пересчете на углерод). В список зависимых компонентов модели включены 46 минералов: алмаз, графит, железо, сера, гематит, ильменит, магнетит, шпинель, кварц, коэсит, стишовит, периклаз, рутил, корунд, пироксен, оливин, плагиоклаз, гранат, санидин, флогопит, дистен, кальсилит, лейцит, перовскит, альдгомит, троилит, пирит, муассонит, цементит. Расчеты проведены методом минимизации свободной энергии Гиббса. В модели, где в исходном химическом составе преобладает водород над углеродом, образуется больше во-

дородсодержащих газов (H_2O , H_2 , CH_4 , NH_3) и SO_2 . В модели, где в исходном составе преобладал углерод, среди газов доминируют углеродсодержащие газы, CO_2 , H_2O , N_2 , H_2S . Избыточное количество углерода осаждается в виде алмаза или графита.

Основные выводы Ф.А. Летников с сотр. [88] сводит к следующим положениям: легкие УВ устойчивы во всем интервале *PT*-условий от верхов земной коры до основания верхней мантии; мантийные породы, независимо от их основности, не выступают в роли потенциальных окислителей или восстановителей флюида; состав флюида и набор акцессорных минералов (алмаз, графит, железо, сульфиды, карбиды) зависят от отношения углерода к водороду.

И.А. Островский [71] определил изобарные потенциалы «агрессивных» газов (HCl , HF , SO_2), используя закон соответственных состояний. Согласно рассчитанным величинам логарифма констант равновесия химических реакций, SO_2 стабилен в мантии и не взаимодействует с Fe и FeO . Нижний предел стабильности SO_3 оценивается в 1000 км при 425 кбар и 3000 К. Сероводород устойчив до 4000 К и 2000 кбар.

Н.С. Никольский [70] детально исследовал методом констант равновесия равновесный состав газовой смеси при 10 кбар и температурах 400–1600 °С. В системе $H-C-N-O$, равновесной с SiC , в безграфитовой области в восстановительной среде в составе газов преобладают H_2 или CH_4 . На уровне QFM буфера (QFM – кварц–фаялит–магнетит) происходит окисление газов до H_2O и CO_2 . В системе $H-O-C-S$ главными газами в равновесии с муассанитом и оливином являются сероводород при низких температурах и высоких давлениях; при низких давлениях и высоких температурах – водород. В качестве примесей присутствуют CS_2 , CO , S_2 и CH_4 . В окислительных условиях QFM буфера второй по распространенности компонент – вода, содержание которой возрастает с увеличением температуры и снижением давления. Становится больше окисленных газов – CO_2 и CO .

Влияние давления (10–50 кбар) и окислительно-восстановительного режима в изотермических условиях (1200 °С) на равновесный состав флюида $C-H-O$, сосуществующего с графитом,

рассмотрели А.А. Кадик и О.А. Луканин [32]. Они установили, что по мере уменьшения f_{O_2} содержание CO_2 убывает; концентрация H_2O максимальна при значениях f_{O_2} , отвечающих равновесию «газ – графит». Дальнейшее уменьшение f_{O_2} приводит к росту концентраций CH_4 и H_2 . Данные термодинамические модели подтвердили уже высказывавшееся ранее предположение о том, что окисление восстановительного флюида, связанное с увеличением f_{O_2} , сопровождается образованием H_2O и CO_2 .

С.К. Саксена [159] исследовал модель системы Mg–Fe–Si–H–O–C в PT -условиях верхней мантии методом минимизации свободной энергии Гиббса. В модель включено 14 минералов (графит, алмаз, вюстит, магнетит, гематит, кварц, коэсит, стишовит, сидерит, форстерит, фаялит, энстатит, ферросилит, магнезит) и 6 газов (H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , H_2). Эта система имитирует состав пиролита. Изменение отношения H_2/H_2O при $P = 60$ кбар и $T = 1700$ К в модели, в которую включены перидотит, углерод, вода и водород, приводит к убыли во флюиде мольной доли H_2O и возрастанию CH_4 . Добавление к перидотиту Fe приводит к образованию метана, увеличению количества фаялита и железистости пироксена.

Термодинамическое исследование системы C–H–O в равновесии с твердым углеродом при 1 атм и высоких PT -параметрах предприняли А.И. Чепуров и др. [86]. В список потенциально возможных в равновесии газов были включены H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 и ряд углеводородов – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$, C_2H_4 , C_3H_6 , C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_2H_2 , C_8H_{14} , C_9H_{16} , C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} . Расчеты проведены методом минимизации свободной энергии по программе GIBBS. Взаимодействие графита и водорода при атмосферном давлении и температуре 800–1000 °С приводит к образованию в основном метана. В составе флюида в равновесии с графитом при 25 кбар и 1000, 1300 °С и 40 кбар и 1000, 1440 °С присутствует один и тот же набор газов – H_2O , CH_4 , H_2 , CO_2 , CO с небольшим количеством других легких УВ – алканов (C_1 – C_4), пропи-

лена и ацетилена. Установлено, что изменение отношения $\frac{H}{O+H}$ оп-

ределяет соотношение главных компонентов – CH_4 и H_2O . Если отношение $\frac{\text{H}}{\text{O}+\text{H}} = 1$, то в составе газовой фазы доминирует метан, а если $0,77-0,8$ – преобладает вода и возрастает роль CO_2 и CO . Увеличение температуры $\left(\frac{\text{H}}{\text{O}+\text{H}} = \text{const} \right)$ обуславливает снижение содержания H_2O , CH_4 и рост концентрации H_2 , CO_2 , CO .

Критически рассмотрев описанные выше модели системы C-H-N-O-S , исследованные как методом констант равновесия, так и методом минимизации свободной энергии Гиббса, можно сделать следующие обобщающие выводы.

1. В земной коре и верхней мантии наиболее распространенными неорганическими газами в системе C-H-N-O-S являются H_2O , CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2S и H_2 . Газы CO , COS , SO_2 , SO_3 , S_2 , NO , N_2O , NO_2 и др. относятся к второстепенным.

2. Из легких УВ газов доминирует метан, роль других газов незначительна.

3. Состав равновесной газовой фазы зависит от исходного химического состава системы C-H-N-O-S . Так, убыль доли водорода сопровождается снижением содержания H_2O , CH_4 , NH_3 и, соответственно, ростом – N_2 , CO_2 , CO [130]. Избыточное количество углерода приводит к образованию графита или алмаза [88]. Если $\text{C}:\text{H}$ составляет 1:4, то конденсированных фаз, содержащих угле-

род, не образуется [8]. Уменьшение отношения $\frac{\text{H}}{\text{O}+\text{H}}$ приводит к росту содержания окисленных газов [86].

4. В моделях, где содержание кислорода контролируется минеральным буфером QFM, газовая фаза представлена окисленными газами [32, 70, 114].

5. Равновесный состав флюида, как и возможность образования акцессорных минералов мантийных пород (алмаз, графит, Fe, сульфиды, карбонаты), определяется отношением $\text{C}:\text{H}$. Увеличение в модалном составе перидотита железа приводит к увеличению

железистости оливина, пироксена и замещению во флюиде воды метаном [88].

Термодинамические исследования углеводородной системы в *PT*-условиях верхней мантии выполнены в 60-х годах XX века Э.Б. Чекалюком. В модель были включены УВ различных классов: алканы (C_1 – C_{20}), алкены (C_1 – C_{20}), алкины (C_1 – C_{20}), нафтены и арены. Всего вместе с изомерами – 220 газов. Впервые в *PT*-условиях верхней мантии исследована устойчивость тяжелых УВ. Широкий набор УВ разных классов определяется задачей изучения образования компонентов нефти в верхней мантии Земли. Устойчивость УВ рассчитывалась по геобаротерме в интервале температур 127–2337 °С и давлении 1–228 кбар. Расчет проводился методом констант равновесия [92].

Основные результаты исследования системы С–Н сводятся к следующему. В земной коре в равновесном состоянии существует метан с примесью гомологов. На глубине 150 км появляются непредельные УВ, с 200 км появляются нафтены, с 250 км – ароматические УВ и ниже 300 км – алкины и конденсированные арены. На глубине 600 км молярное содержание аренов уже больше 70%.

В последующих работах Э.Б. Чекалюк [94] рассчитал групповой состав глубинной нефти в системе С–Н–О–S. Последовательность смены группового состава УВ с глубиной осталась прежней, как и для системы С–Н, только арены вначале сменяются кислород-, а затем серосодержащими соединениями. Появление кислородсодержащих соединений Э.Б. Чекалюк связывал с повышением парциального давления кислорода с глубиной.

Из краткого обзора термодинамического моделирования системы С–Н–N–O–S в *PT*-условиях земной коры и верхней мантии следует вывод, имеющий фундаментальное значение. *В условиях высоких температур и давлений, соответствующих верхней мантии, устойчивы тяжелые углеводороды, которые в определенных геолого-тектонических условиях способны проникать в осадочный чехол, метастабильно сохраняясь там в течение геологического времени, либо детонировать в процессе восхождения флюида, преобразуясь в метан и графит.*

5.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Проверка работоспособности моделей газообразования проведена на примере атмосферного воздуха, состав которого заведомо находится в термодинамически равновесном состоянии.

В модельных экспериментах использовались две модели:

№1 – модель системы K–Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–S–Cl–N–C–H–O, включающая только газы;

№ 2 – модель, кроме газов включающая жидкие углеводороды и твердые вещества без ограничения и с ограничением объема (табл. 5.3).

Расчет равновесия в моделях №1 и №2 показал, что термодинамически равновесный состав атмосферного воздуха не отличается от определенного аналитическими методами. В моделях контакта атмосферы с водой и осадочными породами (система K–Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–S–Cl–N–C–H–O) концентрация всех газообразных компонентов незначительно уменьшается за счет появления паров воды (табл. 5.4).

5.4.1. Термодинамические факторы равновесия углеводородных систем

Детальными исследованиями рассеянных газов нефтегазовых бассейнов (НГБ) установлено, что их компонентный состав существенно отличается от состава концентрированных форм газов НГБ – свободных газов залежей. В рассеянных газах отмечается повышенное, относительно CH_4 , содержание тяжелых углеводородных газов (УВГ). В процессе миграции и формирования газовых скоплений состав газов изменяется, возрастает количество легких УВ, прежде всего CH_4 . Это различие обычно объясняется эффектом природной хроматографической дифференциации. Однако такое объяснение не снимает всех вопросов.

Таблица 5.3

Зависимые компоненты модели №2

Название	Формула	Название	Формула
Газовая фаза			
Вода	H ₂ O	Метан	CH ₄
Водород	H ₂	Этан	C ₂ H ₆
Кислород	O ₂	Пропан	C ₃ H ₈
Окись углерода	CO	<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀
Двуокись углерода	CO ₂	Изобутан	C ₄ H ₁₀
Азот	N ₂	<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂
Аммиак	NH ₃	Изопентан	C ₅ H ₁₂
Сероводород	H ₂ S	Этилен	C ₂ H ₄
Двуокись серы	SO ₂	Пропилен	C ₃ H ₆
Трехокись серы	SO ₃	Бутилен	C ₄ H ₈
Жидкая фаза			
Вода	H ₂ O	Циклопропан	C ₃ H ₆
Циклооктан	C ₈ H ₁₆	Циклобутан	C ₄ H ₈
Гидразин	N ₂ H ₄	Циклопентан	C ₅ H ₁₀
Нонан	C ₉ H ₂₀	Этилбензол	C ₈ H ₁₀
Гексан	C ₆ H ₁₄	Циклогексан	C ₆ H ₁₂
Гептан	C ₇ H ₁₆	Циклогептан	C ₇ H ₁₄
Пентан	C ₅ H ₁₂		
Твердые фазы			
Fe ²⁺ -нонтронит		Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
Fe ³⁺ -миннесотаит		Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
Альбит		NaAlSi ₃ O ₈	
Ангидрит		CaSO ₄	
Андалузит		Al ₂ SiO ₅	
Анортит		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	
Бейделит		Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
Волластонит		CaSiO ₃	
Галит		NaCl	
Гематит		Fe ₂ O ₃	
Гетит		FeO(OH)	
Гиббсит		Al(OH) ₃	
Гипс		CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	
Глауконит		(FeMg) ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	
Доломит		CaMg(CO ₃) ₂	

Название	Формула
Диопсид	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$
	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$
	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
Иллит	$\text{Mg}_{2,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Na}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Ca}_{0,15}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0,15}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{K}_{0,8}\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Кальцит	CaCO_3
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Кварц	SiO_2
Клиноэнстатит	MgSiO_3
Кордиерит	$\text{Fe}_3\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
Лейцит	KAlSi_2O_6
Магнезит	MgCO_3
Магнетит	Fe_3O_4
Микроклин	KAlSi_3O_8
Периклаз	MgO
Пирит	FeS_2
Пирофиллит	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Пирротин	FeS
Санидин	KAlSi_3O_8
Сера	S
Сидерит	FeCO_3
Силлиманит	Al_2SiO_5
Сильвин	KCl
Углерод	C
Энстатит	MgSiO_3
	FeSiO_3

Таблица 5.4

Термодинамически равновесный состав атмосферного воздуха
в контакте с осадочными породами, моль

Атмосферный воздух	Зависимый компонент			
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O(г)
Исходный состав	2,731 (78,11)	0,732 (20,95)	0,001 (0,03)	–
Равновесный состав	2,731 (77,4)	0,733 (20,8)	0,0002 (0,006)	0,064 (1,8)

Примечание. Исходный состав воздуха без паров воды; в скобках даны значения в объемных процентах; $P = 1$ бар; $t = 25$ °C (298,15 К).

Попытаемся дать термодинамическое объяснение различию компонентного состава газов в закрытых порах горных пород и в свободном объеме газовых залежей. Было выдвинуто предположение о различных условиях существования газовой фазы в закрытых порах пород и в открытых объемах залежей. Эти условия отличаются независимыми параметрами состояния термодинамической системы – факторами ее равновесия.

Рассеянный газ в изолированных и полуизолированных порах осадочных пород имеет ограниченные возможности к свободному расширению в процессе погружения и роста температуры. Он может рассматриваться помещенным в закрытый объем, своеобразный микроавтоклав, стенками которого является сама вмещающая порода. Поэтому внутреннее состояние такой газовой системы, ограниченной размерами порового пространства осадочных пород, определяется температурой, объемом пор и мольными количествами независимых компонентов, т.е. элементарным составом газовой фазы. Давление в такой системе – зависимый параметр. Поэтому есть все основания полагать, что газы в поровом пространстве осадочных пород могут рассматриваться как изохорно-изотермическая система. Давление, создаваемое газом в порах, может быть больше внешнего давления нагрузки.

В залежах объем газовой фазы регулируется внешним давлением. Его изменение контролирует количество газа в ловушке. Давление в мегасистеме «газовая залежь – вмещающие породы» стремится к выравниванию. Если температура повышается, то газ имеет возможность расширяться, увеличивая объем залежи путем оттеснения подошвенных и законтурных вод. Понижение температуры влечет за собой подток газа из окружающих пород в залежь. Такая термодинамическая система должна быть отнесена к изобарно-изотермической.

Таким образом, выделяются два типа газовых систем, различных по набору факторов равновесия: изохорно-изотермическая (или, для краткости, изохорическая) и изобарно-изотермическая (или изобарическая).

Газовая фаза не изолирована от химического взаимодействия с минералами вмещающей породы. Поэтому вполне обоснована проверка предположения о возможности влияния породы на состав газовой фазы в системе K–Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–S–Cl–N–C–H–O «газы – вмещающая порода». Попытаемся дать ответ на поставленные выше вопросы. С этой целью рассмотрим физико-химическую модель газовой мультисистемы (модель №2).

Приведем необходимые входные данные. Список фаз, потенциально возможных в равновесии, включает 37 основных породообразующих минералов осадочных пород (см. табл. 5.3). В газовой фазе предусмотрено присутствие 20 газовых компонентов. Жидкая фаза представлена 13 зависимыми компонентами: парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими низкомолекулярными УВ, а также водой. Общее число зависимых компонентов мультисистемы – 85, независимых – 13.

Моделировалось равновесие в изобарических условиях: 25–300 °С, 1–1000 бар. Использовались химические составы свободных газов газовых и попутных газов нефтяных месторождений, а также рассеянных газов осадочных пород – газов закрытых пор. Требовалось установить влияние химического состава вмещающих пород на газы. Иначе говоря, ответить на вопрос: изменится ли со-

став газовой подсистемы, взятой изолированно, и в равновесии с вмещающей породой.

Были подобраны такие объемные соотношения «газовая фаза – вмещающая порода», чтобы ни та, ни другая подсистемы не рассматривались в качестве неизменного резервуара или собственно открытой системы относительно друг друга, а выступали как две сопряженные подсистемы, сопоставимые по взаимному влиянию друг на друга. Обширная серия модельных экспериментов позволила получить ряд важных выводов.

1. Результаты физико-химического моделирования в изобарических условиях открытых систем сводятся к следующему. Независимо от типа изученных природных газов их равновесный состав в области 25–300 °С и 1–1000 бар – это всегда смесь N_2 , CH_4 , H_2O (газ); содержание аммиака, углекислоты, этана и сероводорода незначительно. Установлено образование избыточного, относительно H и O, твердого углерода. Тяжелые УВГ и жидкие УВ не образуются. Повышение давления не меняет общего соотношения компонентов – в газовой фазе преобладают N_2 , CH_4 , H_2O , NH_3 . Изменение температуры сопровождается некоторым увеличением доли тяжелых УВ. Отмеченные закономерности устойчиво сохраняются независимо от того, рассматривается ли равновесие отдельно только в газовой подсистеме или совместно с вмещающей породой. Основной вывод можно сформулировать так: равновесный состав изобарной газовой системы соответствует составу свободных газов залежей.

2. Совсем иные результаты получаются, если равновесие рассчитывается с помощью минимизации изохорического потенциала. Газовая фаза в изохорических условиях закрытых систем, кроме CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2O (газ), содержит в заметных количествах тяжелые УВ, количество которых увеличивается с повышением температуры. Появляются жидкие углеводороды (табл. 5.5). Эта закономерность характерна для всех типов газов.

Таким образом, физико-химическое моделирование показало определяющее влияние независимых факторов состояния системы

Таблица 5.5

Состав флюидов, полученный минимизацией
изобарно-изотермического и изохорно-изотермического
потенциалов, моль

Компонент	Изобарические условия	Изохорические условия
Вода (газ)	0,2844	0
Водород	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0
Двуокись углерода	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0
Азот	2,4878	2,1285
Аммиак	0,5743	0,0024
Сероводород	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0
Метан	0,8627	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Этан	$5,6 \cdot 10^{-7}$	0,0363
Пропан	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,0518
<i>n</i> -бутан	0	0,0430
Изобутан	0	0,0588
Пентан (ж)	0	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Гексан (ж)	0	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Гептан (ж)	0	$0,7 \cdot 10^{-5}$
Циклогексан (ж)	0	$0,2 \cdot 10^{-6}$
Вода (ж)	0	0,8731

Примечание. Состав исходного газа закрытых пор: N = 5,55; C = 1,75; H = 5,60; O = 0,25 молей. $P = 300$ бар, $T = 323,15$ К.

на ее равновесный состав. В изобарно-изотермических условиях открытых газовых систем НГБ образуются смеси, состоящие из CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2O и CO_2 . Такому термодинамическому равновесию отвечают газовые залежи. Образование жидких УВ возможно в изохорно-изотермических условиях существования газовых систем. Такие условия создаются в закрытых порах осадочных пород.

5.4.2. Моделирование процессов нефтегазообразования в осадочных породах

Почти все теоретические представления об органическом происхождении нефти и газа базируются на эмпирически установленных геологических и геохимических фактах и закономерностях. Характер преобразования рассеянного органического вещества (РОВ) описывается такими неопределенными с точки зрения точных наук терминами, как «катагенез», «зрелость», «метаморфизация», «термокаталитические реакции» и т.д. без глубокого проникновения в сущность физико-химических процессов нефтеобразования. Попытки экспериментального моделирования этих процессов вряд ли могут внести полную ясность в эту проблему в силу невозможности точного воспроизведения в лабораториях всех природных условий нефтеобразования. Последнее определяется не столько техническими сложностями эксперимента, сколько незнанием действительных природных условий преобразования РОВ.

В качестве вектора b системы $K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-S-Cl-N-C-H-O$ (модель № 2) принят состав сапропелевого РОВ, имеющего усредненную «формулу» $C_{1378}H_{1664}N_{32}S_{40}O_{144}$ (табл. 5.6).

Моделирование процессов нефтегазообразования в условиях открытой гетерогенной мультисистемы с участием осадочных пород различной литологии показало принципиальное сходство образующихся газов (табл. 5.7). Так, в глинистых породах, песчаниках и известняках при $P = 300$ бар и $T = 323,15$ К (50 °С) основными представителями газовой фазы являются CH_4 , H_2O (газ) и N_2 . Тяжелые гомологи метана не образуются, твердые фазы представлены аморфным С. Это означает, что в изобарно-изотермических условиях открытых мультисистем при умеренных давлениях и температурах из РОВ в значимых количествах могут образоваться только CH_4 , H_2O (газ) и N_2 с примесью аммиака. Жидких углеводородов нет.

Увеличение давления от 1 до 1000 бар не влияет на содержание С, CH_4 , H_2O (газ) и N_2 , но снижает концентрацию H_2 , CO_2 , CO , повышая количество гомологов метана, аммиака и сероводорода (рис. 5.1). Содержание гомологов метана интенсивно растет в интервале 1–50 бар.

Таблица 5.6

Пересчет среднего состава сапропелевого органического вещества мезозойских отложений Западно-Сибирской НГП в моли (И.И. Нестеров)

Единицы измерения	Усредненная «формула» РОВ					Сумма
	C ₁₃₇₈	H ₁₆₆₄	N ₃₂	S ₄₀	O ₁₄₄	
Атомный вес	12,011	1,008	14,007	32,064	15,999	–
Вес элементов	16551,16	1677,31	448,22	1282,56	2303,86	22263,11
Проценты весовые	74,34	7,53	2,02	5,76	10,35	100
Моли (вектор <i>b</i>)	6,189	7,470	0,144	0,180	0,647	14,630

Таблица 5.7

Содержание основных компонентов, образующихся из РОВ в условиях открытой гетерогенной мультисистемы, моль;
 $P = 300$ бар; $T = 323,15$ К

Компонент	Глина	Песчаник	Известняк
Метан	1,560	1,525	1,543
Этан	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Пропан	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Азот	0,071	0,071	0,071
Аммиак	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Водород	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Сероводород	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Вода (газ)	0,749	0,719	0,675
Двуокись углерода	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
Углерод (тв.)	4,659	4,679	4,643
Потенциал Гиббса	-584,7	-598,1	-515,3

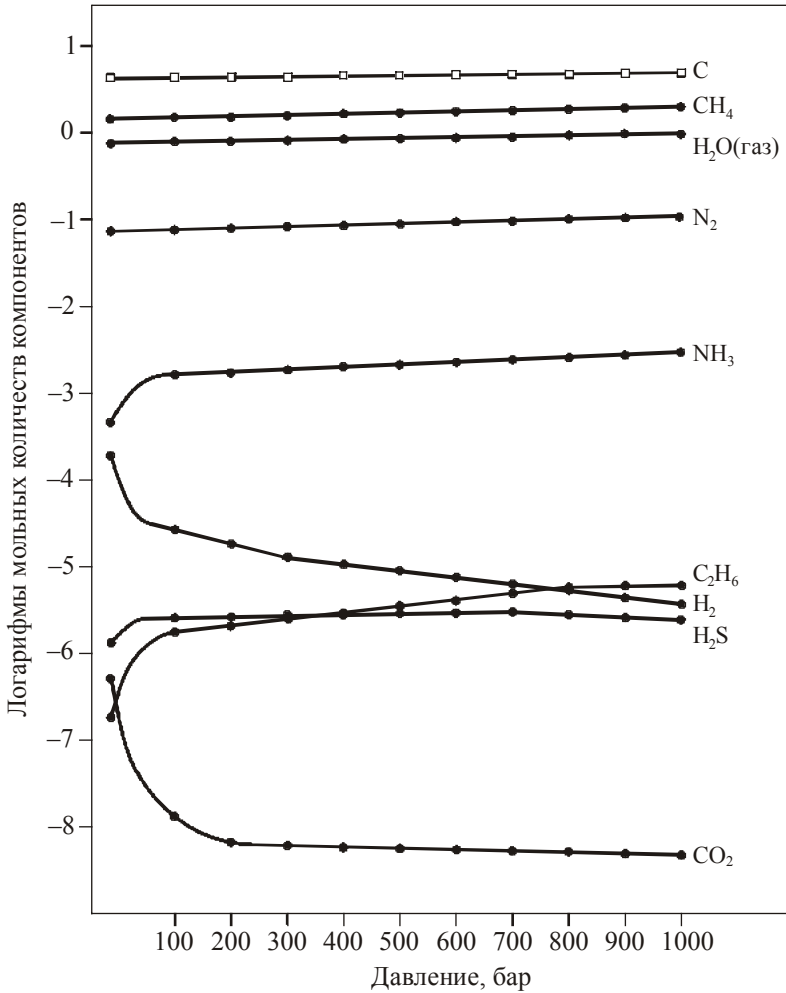


Рис. 5.1. Влияние давления на термодинамически равновесный состав газов, образующихся из РОВ глинистых пород в условиях открытой гетерогенной мультисистемы при $T = 323,15$ К: ●—●— газ; □—□— твердый углерод

Повышение температуры в интервале $T = 273\text{--}473$ К ($0\text{--}200$ °С) приводит к росту концентраций всех газообразных гомологов метана, аммиака, водорода, сероводорода, окиси и двуокиси углерода, непердельных УВ (рис. 5.2). Последние появляются только при $t > 75$ °С.

Учитывая то обстоятельство, что в равновесной системе образуется большое количество твердого углерода – потенциального источника УВ, мы поэтапно изменяли исходный состав системы, добавляя водород. Введение 9 молей водорода в открытую мульти-систему при $P = 300$ бар и $T = 323,15$ К существенно не изменяет установленные закономерности газообразования. Концентрации H_2O (газ), N_2 , H_2S и CO стабильны. В пределах одного порядка возрастает содержание аммиака, водорода. Непредельные углеводороды (НУВ) и жидкая фаза не образуются. Падает концентрация $\text{C}_{\text{тв}}$ и CO_2 . Основная масса поступающего в открытую систему H_2 идет на образование CH_4 . Следовательно, в условиях открытых мульти-систем, при низких давлении и температуре, будут устойчивы газообразные легкие УВ. Присутствие свободного H_2 стимулирует образование CH_4 .

Моделирование процессов нефтегазообразования в изохорно-изотермических условиях показало, что изменение объема закрытой мультисистемы управляет концентрацией образующихся веществ. В системе возникают особые условия – термодинамические барьеры, на которых происходит резкое изменение свойств мультисистемы. Уменьшение объема закрытых мультисистем при постоянном давлении обуславливает увеличение содержания жидких компонентов.

Моделирование в изохорических условиях мультисистемы «РОВ – глинистые породы» ($T = 323,15$ К) показало, что при объемах $10\text{--}450$ см³ и давлениях от 50 до 1000 бар главными компонентами газовой фазы являются CH_4 , H_2O , NH_3 , N_2 . На образование УВ расходуется примерно третья часть углерода РОВ. Суммарное содержание гомологов метана на несколько порядков выше, чем в открытой мультисистеме (рис. 5.3).

При низких давлениях (50–300 бар) и объемах $100\text{--}450$ см³ закрытой мультисистемы жидкая фаза не образуется (см. рис. 5.3). С ростом объема, при фиксированном давлении, содержание всех УВ (за исключением CH_4) падает, а неуглеводородных компонентов – возрастает.

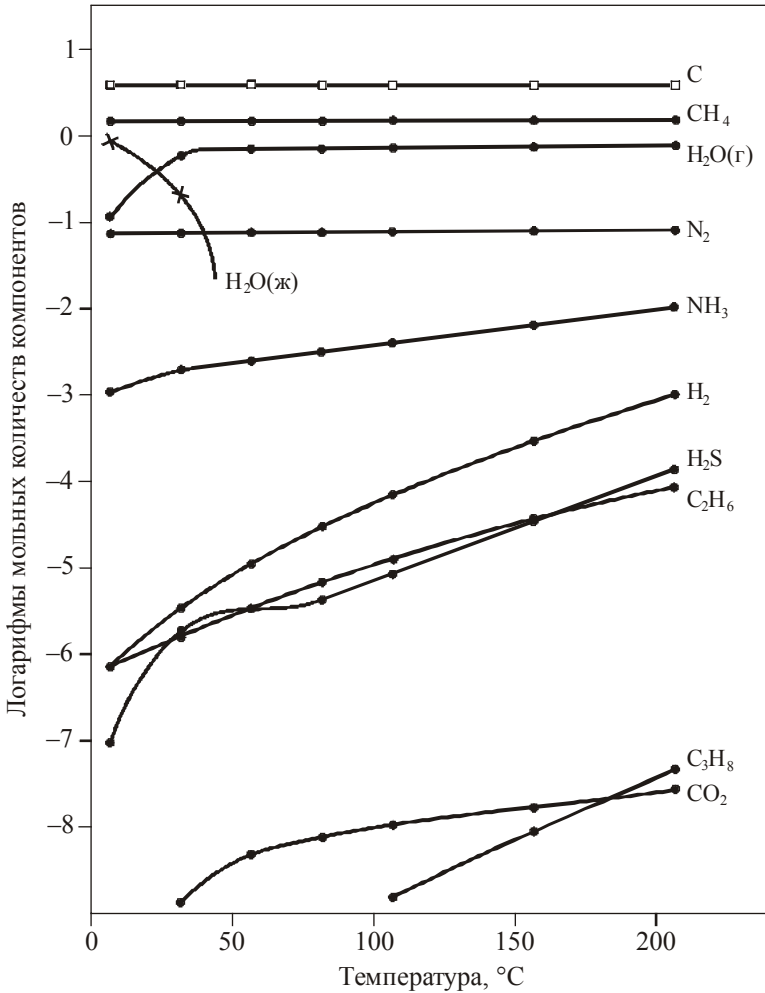


Рис. 5.2. Влияние температуры на равновесный состав флюидов, образующихся из сапропелевого РОВ глинистых пород в изобарических условиях открытой гетерогенной мультисистемы при $P = 300$ бар: ●—● — газ; □—□ — твердый углерод; ×—× — компоненты жидкой фазы

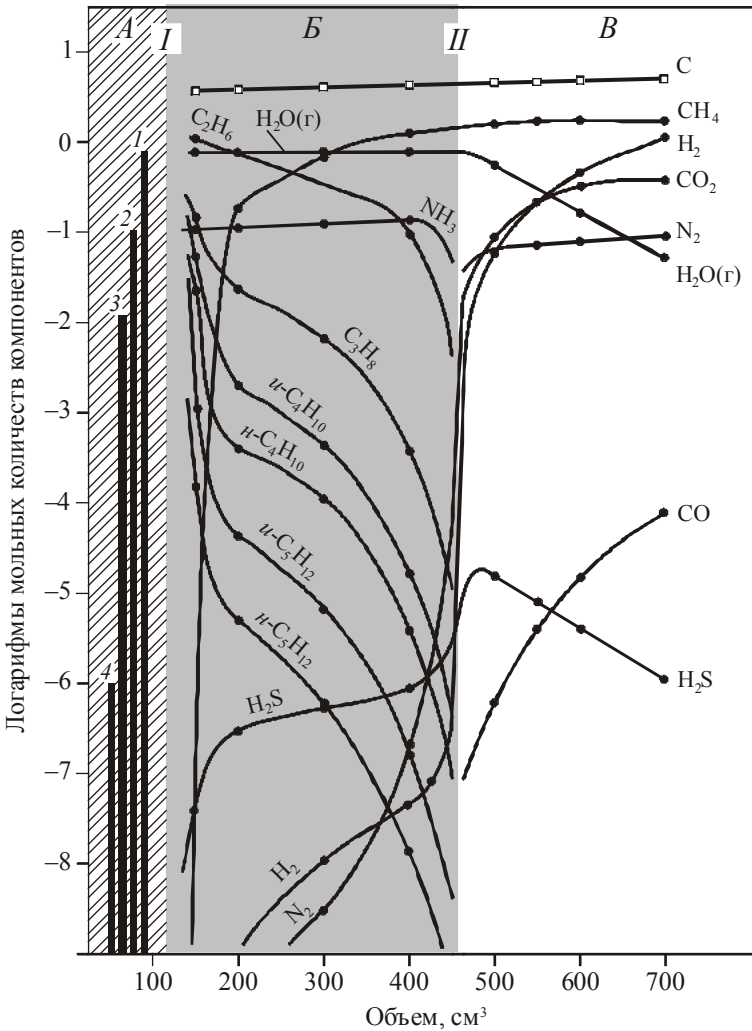


Рис. 5.3. Термодинамически равновесный состав газов, образующихся из сапропелевого РОВ глинистых пород в условиях закрытой гетерогенной мультисистемы с переменным объемом. $P = 100$ бар; $T = 323,15$ К: \bullet — газ; \square — твердый углерод. *A* — зона устойчивого существования жидких УВ; *B* — зона устойчивого существования тяжелых УВ; *B* — зона устойчивого существования метана и неуглеводородных газов. Области существования компонентов жидкой фазы: 1 — циклогексан; 2 — вода; 3 — гидразин; 4 — нонан; *I*, *II* — термодинамические барьеры

Изменение содержания УВ-газов в указанном интервале давлений не равномерно: от 50 до 200 бар содержание CH_4 уменьшается (от 1,41 до 1,02 моля), а C_2H_6 возрастает от 0,007 до 0,435 моля.

В условиях средних давлений (300–400 бар) в мультисистеме появляются жидкие УВ, их концентрация также резко снижается даже при незначительном увеличении объема. Между *I* и *II* термодинамическими барьерами с ростом молекулярного веса УВ, их концентрации снижаются. В пределах *II* термодинамического барьера при продолжающемся образовании CH_4 концентрации его гомологов резко падают, а из жидких УВ остается только C_3H_{12} . Сам интервал давлений между *I* и *II* термодинамическими барьерами становится уже 150–270 см^3 .

При высоком давлении (1000 бар) мультисистема имеет узкий интервал колебания объемов (от 120 до 240 см^3), в котором наблюдается нормальное соотношение УВ-газов. Он заключен между *I* и *II* термодинамическими барьерами, в значительно суженном, по сравнению с низкими средними давлениями, интервале 150–170 см^3 . Состав образующихся газов существенно метановый с высоким содержанием паров воды и с примесью аммиака и азота. В целом можно утверждать: чем больше давление, тем меньше образуется УВГ из одного и того же количества РОВ (табл. 5.8).

Таким образом, описанные результаты моделирования процессов нефтегазообразования приводят к выводу о том, что в открытых мультисистемах из РОВ осадочных пород при любых давлениях образуются только CH_4 , H_2O и N_2 . Гомологи метана могут образоваться при $P = 100\text{--}1000$ бар только в условиях закрытой мультисистемы. Среди геологических объектов НГБ понятию закрытой мультисистемы более всего отвечают изолированные поровые (и трещинные) пространства осадочных пород. Жидкие УВ, как показало моделирование закрытой мультисистемы, состоящей из глинистых пород и РОВ, могут образоваться только в узком интервале P от 225(± 25) до 450(± 25) бар.

Приведенное описание фазовой зональности по давлению показывает, что выявленные закономерности изменения состава флюидов согласуются с известной геологам вертикальной зональностью нефтегазообразования и эмпирически установленной глав-

Таблица 5.8

Объем газа, образующегося из РОВ глинистых пород
в изотермических условиях закрытой гетерогенной
мультисистемы при различных давлениях, см³

Газ	Давление, бар				
	100	200	300	400	1000
Вода (газ)	13,556	13,9721	0,0001	11,8101	15,1114
Водород	1·10 ⁻⁵	0	0	0	0
Азот	2·10 ⁻⁵	0	3,6371	0	0
Аммиак	4,104	4,9061	2,5081	4,6195	4,5043
Сероводород	3·10 ⁻⁵	0	0	0	0,0002
Метан	312,669	87,6603	103,8554	92,7978	76,1088
Этан	8,801	32,9026	11,8766	5,8918	0,0017
Пропан	0,054	0,8373	0,2440	0,0811	0
<i>n</i> -бутан	0,0005	0,0294	0,0096	0,0038	0
Изобутан	0,0016	0,0698	0,0244	0,0081	0
<i>n</i> -пентан	0	0,0003	0,0001	0	0
Изопентан	2·10 ⁻⁵	0,0033	0,0011	0,0003	0
Общий объем газовой фазы	339,186	140,381	122,156	115,212	95,726
в т.ч. УВ	321,53	121,50	116,01	98,78	76,11
Доля УВ от общего объема газов, %	94,8	86,5	95,0	85,7	79,5

Примечание. $T = 323,15$ К.

ной зоной нефтеобразования. Анализ этой схемы позволяет выявить некоторые дополнительные нюансы геохимической зональности. Так, можно предположить, что газы газовых шапок и попутные газы нефтяных залежей должны сопровождаться повышенным количеством N₂, первично сероводородные газы могут быть встречены либо на малых глубинах, либо на очень больших, во всех типах рассеянных газов должен присутствовать аммиак.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем пособии рассмотрен комплекс научных проблем, связанных с разработкой практических основ широкого и систематического использования физико-химических моделей в геохимии и петрологии.

Компьютерное ФХМ – новое и, бесспорно, перспективное направление в геохимии и петрологии. Оно будет непрерывно развиваться и совершенствоваться, интенсивно внедряться в современные методы поиска, прогноза и эксплуатации месторождений полезных ископаемых. Этот процесс стимулируется как увеличивающимся потоком физико-химической информации, так и непрерывным развитием самих средств моделирования.

Дальнейшее развитие ФХМ природных процессов минералообразования должно идти одновременно в нескольких взаимосвязанных направлениях.

1. Увеличение фонда исходной термодинамической информации и повышение ее точности.

2. Дальнейшее развитие теории физико-химического моделирования природных процессов минералообразования. Здесь необходимо выделить следующие задачи:

– расширение класса решаемых задач;
– построение имитационных моделей, позволяющих изучать сложные физико-химические процессы образования полезных ископаемых с учетом временной и пространственной координаты, а также неоднородности геологического объекта.

3. Изучение разнообразных конкретных физико-химических моделей процессов природного минералообразования.

4. Внедрение разработанных методов ФХМ в прикладные исследования.

Выбор научной цели исследований, постановка самой задачи, четкая и ясная формулировка тех вопросов, на которые могут быть получены ответы, выделение главных и второстепенных факторов, контролирующих исследуемый процесс, понимание геологического содержания и значимости физико-хи-

мической модели – эти и другие проблемы, относящиеся к непосредственной компетенции геохимика или петролога, не имеют общих рецептов их решения.

Если поставленная задача физико-химического моделирования адекватно отражает природный процесс, если контролирующие факторы выбраны правильно, а исходные термодинамические данные вполне надежны, то предлагаемый подход позволяет получить новую информацию об изучаемых процессах, предсказать их развитие в зависимости от изменения контролируемых параметров.

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 [44, 46]. 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 [27, 42, 49].

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 [48]. 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 [41].

Физико-химическая эволюция природных хлоридно-натриевых гидротермальных систем на примере Паужетского месторождения термальных вод изучена В.Д. Пампурой [72–74]. В серии работ рассмотрены вопросы формирования метасоматической зональности в корях выветривания [43, 50–52]. Физико-химическому обоснованию метасоматической природы зональности в корях выветривания посвящена специальная книга [52].

Широкое применение ФХМ получило в лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры СО АН СССР. Под руководством академика Ф.А. Летникова здесь осуществляется большая научная программа исследований по изучению флюидного режима земной коры и верхней мантии с помощью высокотемпературной хроматографии. Использование непосредственных аналитических данных по валовому составу газовой компоненты в горных породах и минералах существенно повышает точность ФХМ, позволяя оценить то влияние, которое оказывают на устойчивость минералов колебания флюидного режима [88].

В.П. Исаевым рассматриваются термодинамические аспекты геохимии природных газов [29–31]. Им показано, что компонентный состав рассеянных и концентрированных природных газов НГБ не может быть одинаковым вследствие различий термодинамических факторов их состояния. Установлено, что эволюция газовых систем НГБ направлена к наиболее устойчивому состоянию, которое достигается увеличением объема и количества вещества в ловушках и сопровождается предельной метанизацией газовых смесей в залежах.

Методы физико-химического моделирования применяются в неорганической химии и металлургии [14, 15, 82].

Ознакомившись с материалами, представленными в первой части учебного пособия, студенты вузов, изучающие физико-химическое моделирование, получают информацию, необходимую для решения практических задач. Усвоив основы химической термодинамики углеводородных систем и водных растворов, они смогут осмысленно воспользоваться современными методами исследования.

Краткая история достижений методов ФХМ в области изучения процессов образования и эволюции углеводородных флюидов, представленная в пособии, не только служит убедительным доказательством эффективности методов термодинамического моделирования, но помогает понять, как происходило ста-

новление научного метода исследования – физико-химического моделирования. Такое расположение материала позволяет без затруднения перейти ко второй части учебного пособия, где изложены инструктивные правила формирования моделей, основные этапы их решения и интерпретации результатов. Учебное пособие может быть использовано как подробная иллюстративная инструкция к программному комплексу «Селектор».

Мы надеемся, что знакомство с пособием побудит стремление к самостоятельному применению методов компьютерного моделирования на практике, что, в свою очередь, несомненно, приведет к появлению новых идей, а значит, к постановке и решению новых задач в нефтегазовой геохимии и технологии добычи нефти и газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Акопян А.А.* Химическая термодинамика. – М.: Высшая школа, 1963. – 527 с.
2. *Батлер Дж.Н.* Ионные равновесия. – Л., Химия, 1973. – 448 с.
3. Борисов М.В. Термодинамические модели формирования Pb–Zn жильных рудных тел// Геохимия. – 2000. – № 8. – С. 829–851.
4. *Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
5. *Бугаевский А.А., Мухина Т.П.* Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций// Всесоюз. школа «Применение мат. методов при описании и изучении хим. равновесий»: Тез. докл. – Новосибирск, 1976. – С. 15–18.
6. *Введенский А.А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. – Л.: Гостоптехиздат, 1960. – 576 с.
7. *Волков В.П., Рузайкин Г.И.* Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. – М.: Наука, 1974. – 150 с.
8. *Гантимуров А.А.* К устойчивости графита в эндогенных процессах// Петрология флюидно-силикатных систем. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 56–66.
9. *Гаррелс Р.М.* Некоторые термодинамические соотношения между окислами ванадия и их связь с окислительными состояниями урановых руд плато Колорадо// Термодинамика геохимических процессов. – М.: ИЛ, 1960. – С. 207–222.
10. *Гаррелс Р.М.* Минеральные равновесия. – М.: ИЛ, 1962. – 306 с.
11. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
12. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. – М.;Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
13. *Говоров И.Н.* К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород// Очерки физ.-хим. петрологии. – Т. 2. – М.: Наука, 1970. – С. 15–28.
14. *Головных Н.В., Бычинский В.А., Евсеев Н.В.* Термодинамический анализ процессов растворения алюминатов и хроматов на-

- трия в щелочных растворах// Цветная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 17–23.
15. *Головных Н.В., Истомин С.П., Катков О.М., Бычинский В.А.* Исследование физико-химических условий восстановления кремния из фторсодержащего газа// Цветная металлургия. – 1999. – №6. – С. 18–22.
 16. *Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. – М.: Научный мир, 2000. – 304 с.
 17. *Добрецов Н.Л., Зуенко В.В., Шемякин М.Л.* Статистические методы в геологии. – Новосибирск: Наука, 1974. – 112 с.
 18. *Дроздовская А.А.* Равновесия железорудных минералов в гидротермальных условиях. – Киев: препринт ИГФМ-75, 1975. – 48 с.
 19. *Дроздовская А.А.* Некоторые геологические приложения физико-химической модели глобального железнакопления в раннем протерозое// Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 287. – №2. – С. 418–422.
 20. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Термодинамический анализ условий миграции урана в гипергенных сульфатных водах// Атомная энергия. – 1967. – Т. 22. – Вып. 5. – С. 407–419.
 21. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Термодинамический анализ устойчивости окислов урана в низкотемпературных карбонатных водах// Атомная энергия. – 1967. – Т. 22. – Вып. 5. – С. 241–257.
 22. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Устойчивость природных уранитов и формы миграции урана в низкотемпературных водных растворах// Геол. журн. – Киев, 1967. – Т. 27. – Вып. 5. – С. 154–161.
 23. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Новые экспериментальные и расчетные данные о миграции элементов в гипергенных условиях// Геохимия. – 1968. – № 4. – С. 402–410.
 24. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 420 с.
 25. *Жариков В.А., Иванов В.П., Фонарев В.И.* Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. – М.: Наука, 1972. – 160 с.

26. *Золотов М.Ю.* Модель термохимического равновесия в приповерхностной атмосфере Венеры// *Геохимия*. – 1995. – №11. – С. 1551–1568.
27. *Зубков В.С., Карпов И.К., Бычинский В.А., Степанов А.Н.* Термическая устойчивость мантийных углеводородов// *Геология нефти и газа*. – 2000. – №2. – С. 59–63.
28. *Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л.* Формы миграции вольфрама в гидротермальных условиях// *Химия*. – 1968. – № 8. – С. 930–940.
29. *Исаев В.П.* Эволюция газовых систем нефтегазоносных бассейнов по результатам физико-химического моделирования// *Моделирование геохимического поля нефтегазовых месторождений*. – М.: ВНИИЯГГ, 1986. – С. 60–65.
30. *Исаев В.П.* Термодинамические аспекты геохимии природных газов. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1991. – 304 с.
31. *Исаев В.П., Карпов И.К.* О принципиальной зависимости компонентного состава газовых систем нефтегазоносных бассейнов от термодинамических факторов равновесия// *Докл. АН СССР*. – 1986. – Т. 285. – №5. – С. 1209–1213.
32. *Кадик Л.Л., Луканин О.А.* Дегазация верхней мантии при плавлении. – М.: Наука, 1986. – 97 с.
33. *Калугин И.А., Третьяков Г.А., Бобров В.А.* Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана. – Новосибирск: Наука, 1991. – 80 с.
34. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.;Л.: Госхимиздат, 1953. – 612 с.
35. *Карпов И.К.* Термодинамические условия равновесия рутила и сфена в известково-кварцосодержащих породах мамской толщи// *Геология и геофизика*. – 1965. – № 1. – С. 125–128.
36. *Карпов И.К.* Определение Р–Т-границ устойчивости минеральных парагенезисов методом минимизации свободной энергии// *Мат-лы III Всесоюз. совещ. по минер., термо- и барометрии и геохимии глубинного минералообразования*. – М., 1968. – С. 17.

37. *Карпов И.К.* Оптимальное программирование в физико-химическом моделировании обратимых и необратимых процессов минералообразования в геохимии// Ежегодник-1970, СибГЕОХИ. – Иркутск, 1971. – С. 372–383.
38. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование равновесных и неравновесных процессов минералообразования на ЭВМ методами линейного и нелинейного программирования// / Междунар. геохим. конгр.: Тез. докл. – Т. 2. – М., 1971. – С. 511–513.
39. *Карпов И.К.* Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ// Фундаментальные исслед. Наука о Земле. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 91–94.
40. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
41. *Карпов И.К., Дорогокупец П.И., Петров Б.В.* Проблемы корректного построения физико-химических моделей регионального метаморфизма в равновесных и стационарных условиях// Термодинамический режим метаморфизма. – Л.: Наука, 1976. – С. 120–127.
42. *Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А.* Римейк термодинамической модели системы С–Н Э.Б. Чекалюка// Докл. АН РФ. – 1998. – Т 358. – №2. – С. 222–225.
43. *Карпов И.К., Кашик С.А., Казьмин Л.А.* Расчет на ЭВМ методом оптимального программирования типичной модели инфильтрационного метасоматоза – образования зональной коры выветривания на гранитах// Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214. – № 4. – С. 913–916.
44. *Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокупец П.И.* Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. – Новосибирск: Наука, 1976. – 132 с.
45. *Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. – Иркутск, 1971. – 385 с.
46. *Карпов И.К., Киселев А.И., Летников А.Ф.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. – М.: Недра, 1976. – 255 с.

47. *Карпов И.К., Трошина Г.М.* Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах// Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 176. – № 3. – С. 693–695.
48. *Карпов И.К., Халлиулина О.А., Киселев А.И.* Физико-химическое моделирование природных систем с неравным давлением методом оптимального программирования// Зап. Всесоюз. Минер. о-ва. – 1973. – Вып. 4. – С. 402–409.
49. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др.* Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования// Геохимия. – 2001. – №11. – С. 1–13.
50. *Кашик С.А., Карпов И.К.* Эволюция кристаллических пород в зоне гипергенеза и формирование минеральной зональности в коре выветривания// Этапы литогенеза и закономерности локализации осадочных полезных ископаемых Сибири и Дальнего Востока. – Новосибирск, 1976. – С. 51–55.
51. *Кашик С.А., Карпов И.К.* Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания// Кора выветривания и гипергенное рудообразование. – М.: Наука, 1977. – С. 288.
52. *Кашик С.А., Карпов И.К.* Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. – Новосибирск: Наука, 1978. – 152 с.
53. *Колонин Г.Р., Птицын А.В.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. – Новосибирск: Наука, 1974. – 104 с.
54. *Коренбаум С.А.* Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. – М.: Наука, 1970. – 211 с.
55. *Коржинский Д.С.* Физико-химические основы парагенезисов минералов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 184 с.
56. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. – М.: Наука, 1969. – 110 с.
57. *Крайнов С.Р.* Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении под-

- земных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США// Геохимия. – 1993. – № 5. – С. 685–695.
58. *Краснопольский В.А., Паршев В.А.* Фотохимия атмосферы Венеры на высотах более 50 км. 2. Результаты расчета// Космич. исслед. – 1979. – Т. 17. – №2. – С. 261–278.
59. *Круглов В.О.* Об одном методе расчета химических равновесных систем// Вопр. вычислительной математики и техники (материалы науч. семинаров). – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 86–89.
60. *Круглов В.О., Бугаевский А.А.* Общий метод расчета параметров равновесий в растворах// В кн.: Мат. проблемы химии. – Ч. II. – Новосибирск, 1975. – С. 62–67.
61. *Круглов В.О., Бугаевский А.А.* Развитие метода Бринкли для решения различных прямых и обратных задач равновесной химии// Всесоюз. школа «Применение мат. методов для описания и изучения химических равновесий»: Тез. докл. – Новосибирск, 1976. – С. 19–23.
62. *Кубашевский О.Б., Олкокк С.* Металлургическая термодинамика/ Пер. с англ. под ред. Л.А. Шварцмана – М.: Металлургия, 1982. – 391 с.
63. *Кулаков Н.В.* К вопросу о термодинамическом методе в нефтяной геологии// Тр. Нижне-Волжского НИИ геологии и геофизики. – 1970. – Вып. 8. – С. 39–53.
64. *Летников Ф.А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и их применение в геохимии. – М.: Недра, 1965. – 116 с.
65. *Липовский М.А.* Свободная энергия – параметр состояния газовой залежи// Тр. Нижне-Волжского НИИ геологии и геофизики. – 1970. – Вып. 8. – С. 67–73.
66. *Лузанов А.В.* Критерий линейной независимости уравнений химических реакций// Журн. физ. химия. – 1966. – Т. 40. – Вып. 5. – С. 746–751.
67. *Маракушев А.А., Перчук Л.Л.* Термодинамическая модель флюидного режима Земли// Очерки физико-химической петрологии. – Вып. 4. – М.: Наука, 1974. – С. 102–130.

68. *Мельник Ю.П.* Устойчивость тремолита при метаморфизме и метасоматозе// Докл. АН УССР. – 1968. – Т. 5. – № 12. – С. 1069–1072.
69. *Нестеров И.И.* Критерии прогнозов нефтегазоносности. – М.: Недра, 1969. – 335 с.
70. *Никольский Н.С.* Флюидный режим эндогенного минералообразования. – М.: Наука, 1987. – 199 с.
71. *Островский И.А.* Термодинамика агрессивных газов в условиях мантии Земли// Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1982. – №5. – С. 5–12.
72. *Пампура В.Д.* Минералообразование в гидротермальных системах. – М.: Наука, 1977. – 204 с.
73. *Пампура В.Д., Карпов И.К., Казьмин Л.А.* Физико-химическая эволюция природных хлоридно-натриевых гидротермальных систем в области 25–200 °С и 1–500 бар// Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 222. – №1. – С. 208–211.
74. *Пампура В.Д., Карпов И.К., Казьмин Л.А.* Физико-химическая модель современной гидротермальной системы (на примере Паужетского месторождения термальных вод)// Геохимия. – 1976. – №3. – С. 347–359.
75. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. – М.: Наука, 1970. – 392 с.
76. *Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. – М.: Недра, 1976. – 387 с.
77. Превращения нефти в природе/ *П.Ф. Андреев, А.И. Богомолов, А.Ф. Добрянский, А.А. Карцев.* – Л.: Гостехиздат, 1958. – 416 с.
78. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
79. *Путилов К.А.* Термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 376 с.
80. *Рафальский Р.П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
81. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

82. *Седых В.И., Тупицын А.А., Полонский С.Б.* Теоретические аспекты электроплавки серебросодержащих концентратов. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. тех. ун-та, 2001. – 95 с.
83. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений/ Пер. с англ. В.А. Левицкого, В.М. Сахарова – М.: Мир, 1971. – 807 с.
84. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. Методы расчета/ *В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тиггин, В.А. Худяков.* – М.: ВИНТИ, 1971. – 266 с.
85. *Томпсон Дж.Б. мл.* Термодинамические основы теории минеральных фаций// *Вопр. теорет. и эксперим. петрологии.* – М., 1963. – С. 171–223.
86. *Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М.* Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких P – T -параметрах (приложение к модели природного алмазобразования)// *Геология и геофизика.* – 1998. – Т. 39. – №2. – С. 234–244.
87. *Флоренский К.П., Волков В.П., Николаева О.В.* К геохимической модели тропосферы Венеры// *Геохимия.* – 1976. – №8. – С. 1135–1150.
88. Флюидный режим земной коры в верхней мантии/ *А.Ф. Летников, И.К. Карпов, А.И. Киселев, О.Б. Шкандрий.* – М.: Недра, 1977. – 214 с.
89. *Хельгесон Г.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. – М.: Мир, 1967. – 184 с.
90. *Ходаковский И.Л., Волков В.П., Сидоров Ю.И., Борисов М.В.* Минералогический состав пород, процессы гидратации и окисления внешней оболочки планеты Венера (предварительный прогноз)// *Геохимия.* – 1978. – №12. – С. 1821–1835.
91. *Ходаковский И.Л., Волков В.П., Сидоров Ю.И.* и др. Геохимическая модель тропосферы и коры планеты Венера по новым данным// *Геохимия.* – 1979. – №12. – С. 1747–1758.
92. *Чекалюк Э.Б.* Нефть верхней мантии Земли. – Киев: Наукова думка, 1967. – 254 с.
93. *Чекалюк Э.Б.* Термическая устойчивость углеводородных систем в геотермодинамических условиях// *Дегазация Земли и геотектоника.* – М.: Наука, 1981. – С. 267–272.

94. Чекалюк Э.Б. К проблеме синтеза нефти и газа на больших глубинах// Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – №5. – С. 556(76)–562(82).
95. Чеховский В.Я., Иргашов Х. Термодинамические свойства BaO, SrO и CaO в твердом и жидком состоянии// Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1990. – № 3(83). – С. 1–53.
96. Шапкин А.И., Сидоров Ю.И. P–T-зависимость плотности вещества допланетного конденсата// Геохимия. – 1997. – №12. – С. 1196–1207.
97. Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе// Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 229. – № 5. – С. 1224–1226.
98. Шваров Ю.В. О минимизации термодинамического потенциала открытых химических систем// Геохимия. – 1978. – №12. – С. 1892–1895.
99. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов// Геохимия. – 1999. – №6. – С. 646–652.
100. Barton P.B., Bethke P.M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits// Mineralog. Soc. Amer. Spec. Paper. – 1963. – V. 1. – P. 171–185.
101. Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O–K₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂// J. Petrol. – 1988. – V. 29(2). – P. 445–522.
102. Berman R.G. Mixing properties of Ca–Mg–Fe–Mn garnets// Amer. Miner. – 1990. – V. 75. – P. 328–344.
103. Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system Na₂O–K₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂: representation, estimation, and high temperature extrapolation// Contr. Miner. and Petrol. – 1985. – V. 94. – P. 168–183.
104. Berman R.G., Engi M., Greenwood H.J., Brown T.H. Derivation of internally-consistent thermodynamic data by technique of mathematical programming: a review with application to the system MgO–SiO₂–H₂O// J. Petrol. – 1986. – V. 27(6). – P. 1331–1364.
105. Berner R.A. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions// Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Sympo-

- sium on Water-Rock Interaction. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. – Strasbourg, 1977. – P. IV1–IV13.
106. *Boynton F.P.* Chemical equilibrium in multicomponent polyphase system// J. Chem. Phys. – 1960. – V. 32. – № 6. – P. 1880–1881.
 107. *Brinkley S.R.* Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents// J. Chem. Phys. – 1946. – V. 14. – № 9. – P. 563–564.
 108. *Brinkley S.R.* Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents// J. Chem. Phys. – 1947. – V. 15. – № 2. – P. 107–110.
 109. *Brown T.H., Skinner B.J.* Theoretical prediction of equilibrium phase assemblages in multicomponent systems// Amer. J. Sci. – 1974. – V. 274. – P. 961–986.
 110. *Browne P.R., Ellis A.J.* The Broadlands – Ohaki hydrothermal area, New Zealand: mineralogy and related geochemistry// Amer. J. Sci. – 1970. – V. 269. – № 2. – P. 97–131.
 111. *Dantzig G.B., Dehaven J.C.* On the reduction of certain multiplicative chemical equilibrium systems to mathematically equivalent additive systems// J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – № 10. – P. 2620–2627.
 112. *Eucken A.* Physikalische-Chemische Betrachtungen über die früheste Entwicklungsgeschichte der Erde// Nach. Akad. Wiss. Cöttingen, Math-Phys. – 1944. – B 1. – S. 1–25.
 113. *Fegley B., Zolotov M.Yu., Lodders K.* The oxidation state of the lower Atmosphere and surface of Venus// Icarus. – 1997. – V. 125. – P. 416–439.
 114. *French B.M.* Some geological implications of equilibrium between graphite and C–H–O gas phase at high temperatures and pressures// Rev. Geophys. – 1966. – V. 4. – № 2. – P. 223–253.
 115. *Fritz B.* Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales// Mémoire des Sciences Géologiques. – Strasbourg, 1975. – № 41. – P. 152.
 116. *Fritz B., Tardy G.* Predictions of mineralogical sequences in tropical soils by a theoretical dissolution model// Intern. Symposium on Water-Rock interaction. – Praha, 1974. – P. 38.

117. *Fritz B., Tardy G.* Sequences des minéraux secondaires dans l'alteration des granites et roches basiques; modeles thermodynamiques// Bull. Soc. Geol. – France, 1976. – T. XVIII. – №1. – P. 7–12.
118. *Garrels R.M., Thompson M.E.* A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure// Amer. J. Sci. – 1962. – V. 260. – № 1. – P. 57–66.
119. *Ghiorso M.S.* Modelling Magmatic Systems: Thermodynamic Relations// Reviews in Mineralogy. Thermodynamic Modelling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts. – 1987. – V. 17. – P. 443–465.
120. *Gooding J.L.* Chemical weathering on Mars. Thermodynamic stability of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rock// Icarus. – 1978. – V. 33. – №3. – P. 483–513.
121. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula// Geochim. Cosmochim. Acta. – 1972. – V. 36. – P. 597–619.
122. *Grossman L., Larimer J.W.* Early chemical history of the solar system// Rev. Geophys. Spase Phys. – 1974. – V. 12. – P. 71–101.
123. *Haas J.L., Fisher J.R.* Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data// Amer. J. Sci. – 1976. – V. 276. – P. 525–545.
124. *Heald E.F., Naughton J.J.* Calculation of chemical equilibria in volcanic system by means of computers// Nature. – 1962. – V. 193. – № 4816. – P. 642–644.
125. *Helgesson H.C.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions// Geochim. Cosmochim. Acta. – 1971. – V. 35. – №5. – P. 421–470.
126. *Helgesson H.C., Garrels R.M., MacKenzie F.T.* Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions// Geochim. Cosmochim. Acta. – 1969. – V. 33. – №4. – P. 455–481.
127. *Holland T.J.B.* The dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: a review and a predictive model// Amer. Miner. – 1989. – V. 74. – P. 5–13.
128. *Holland T.J.B., Powell R.* An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results// J. Metamorphic Geol. – 1985. – № 3. – P. 343–370.

129. *Holland T.J.B., Powell R.* An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ // *J. Metamorphic Geol.* – 1990. – № 8. – P. 89–124.
130. *Holloway J.R., Rees R.L.* The generation of $N_2-CO_2-H_2O$ fluid for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C–O–H–N system// *Amer. Mineralogist.* – 1974. – V. 59. – №5–6. – P. 587–597.
131. *Kandiner H.J., Brinkley S.R.* Calculation of simplex equilibrium relations// *Industr. and Engin. Chem.* – 1950. – V. 42. – № 5. – P. 850–855.
132. *Kelley K.K.* Contribution to the data theoretical metallurgy. XIII. High-temperature heat-content, heat-capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds// *U.S. Bur. Mines Bull.* – 1960. – V. 584. – P. 232.
133. *Lagache M.* Contribution a l'etude de l'alteration des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200 °C, sous diverses pression de CO_2 , et application a la syntese des mineraux argileux// *Bull. Soc. Franc. Miner. Cristal.* – 1965. – T. 88. – №2. – P. 223–253.
134. *Larimer J.W.* Chemical fractionations in meteorites. – I. Condensation of the elements// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1967. – V. 31. – P. 1215–1238.
135. *Larimer J.W., Bartholomay M.* The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1979. – V. 43. – P. 1455–1466.
136. *Latimer W.M.* Astrochemical problem in the formation of the Earth// *Science.* – 1950. – V. 112. – P. 101–104.
137. *Lewis J.S.* Low-temperature condensation from the solar nebula// *Icarus.* – 1972. – V. 16. – P. 241–252.
138. *Lewis J.S.* The temperature gradient in the solar nebula// *Science.* – 1974. – V. 186. – P. 440–443.
139. *Lewis J.S., Barshay S.S., Noyes B.* Primordial retention of carbon by the terrestrial planets// *Icarus.* – 1979. – V. 37. – P. 190–206.

140. *Lord H.C.* Molecular equilibrium and condensation in solar nebula and cool stellar atmospheres// *Icarus*. – 1965. – V. 4. – P. 279–295.
141. *Maier C.G., Kelley K.K.* An equation for the representation of high-temperature heat content data// *J. Amer. Chem. Soc.* – 1932. – V. 54. – P. 3243–3246.
142. *Massard P.* Approche thermodynamique des phenomenes de dissolution. Aspect cinetique en system onvert// *Bull. Soc. Franc. Miner. Cristal.* – 1977. – T. 100. – №3–4. – P. 177–184.
143. *Mueller R.F.* A comparison of oxidative equilibrium in meteorites and terrestrial rocks// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1963. – V. 27. – P. 273–278.
144. *Mueller R.F.* Chemistry and petrology of Venus: preliminary deductions// *Science*. – 1963. – V. 141. – P. 1046–1047.
145. *Mueller R.F.* A chemical model for the lower atmosphere of Venus// *Icarus*. – 1964. – V. 3. – №4. – P. 285–298.
146. *Mueller R.F.* Stability of hydrogen compounds of Venus// *Nature*. – 1964. – V. 203. – №4945. – P.625–626.
147. *Mueller R.F.* Stability of sulfur compounds on Venus// *Icarus*. – 1965. – V. 4. – №5–6. – P. 506–512.
148. *Naphtali L.M.* Complex Chemical equilibria by minimizing free energy// *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31. – № 1. – P. 263–264.
149. *Naphtali L.M.* Calculate complex chemical equilibria// *Ind. Eng. Chem.* – 1961. – V. 53. – № 5. – P. 387–388.
150. *Oliver R.C., Stephanou S.E., Baier R.W.* Calculating free-energy minimization// *Chemical engineering*. – 1962. – V. 69. – P. 121–128.
151. *Oyama V.I., Carle G.C., Woeller F.* Corrections in the Pioneer–Venus sounder probe gas chromatographic analysis in the lower Venus atmosphere// *Science*. – 1980. – V. 208. – №4442. – P. 399–401.
152. *Perkins E.H., Brown T.H., Berman R.G.* PTX-System: Three programs for calculation of pressure-temperature-composition phase diagrams// *Comput. Geosci.* – 1986. – V. 12. – P. 749–755.
153. *Petaev M.I., Wood J.A.* The condensation with partial isolation (CWIP) model of condensation in the solar nebula// *Meteorit. Planet. Sci.* – 1998. – V. 33 – P. 1123–1137.

154. *Powell R., Holland T.J.B.* An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations. 1. Methods and a worked example// *J. Metamorphic Geol.* – 1985. – № 3. – P. 327–342.
155. *Powell R., Holland T.J.B.* An internally consistent dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program// *J. Metamorphic Geol.* – 1988. – N 6. – P. 173–204.
156. *Raju B.N., Krishnaswami C.S.* Free energy minimization method for calculating thermodynamic equilibrium composition of a chemical system// *Indian J. Techn.* – 1965. – V. 4. – № 4. – P. 99–100.
157. *Richet P., Gillet P., Fiquet G.* Thermodynamic properties of minerals: macroscopic and microscopic approaches// *Thermodynamic data: Systematics and estimation. Advances in Physical Geochemistry* ed. – Springer-Verlag, N. Y. e.a., 1992. – V. 8. – P. 98–131.
158. *Robie R.A., Haselton H.T.Jr., Hemingway B.S.* Heat capacities and entropies of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) between 5 and 600 K// *Amer. Miner.* – 1984. – V. 69. – P. 349–357.
159. *Saxena S.K.* Oxidation state of mantle// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1989. – V. 53. – №1. – P. 89–95
160. *Saxena S.K., Eriksson G.* Theoretical computation of mineral assemblages in pyrolite and lherzolite// *J. Petrology.* – 1983. – V. 24. – P. 538–555.
161. *Saxena S.K., Eriksson G.* Chemistry of the formation of the Terrestrial Planets// *Chemistry and Physics of Terrestrial Planets.* – N.Y. Springer-Verlag, 1986. – P. 30–105.
162. *Saxena S.K., Fei Y.* Fluid mixtures in the C–H–O system at high pressure and temperature// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1988. – V. 5. – P. 505–512.
163. *Shimazu Y.* Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites// *Icarus.* – 1967. – V. 6. – № 2. – P. 143–174.
164. *Suess H.E.* Thermodynamic data on the formation of solid carbon and organic compound in primitive planetary atmospheres// *J. Geophys. Res.* – 1962. – V. 67. – № 5. – P. 2029–2034.

165. *Tardy Y.* Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs// *Geochem. Geology.* – 1971. – V. 7. – № 4. – P. 253–271.
166. *Urey H.C.* The Planets: their origin and development. – New Haven: Yale Univ. Press, 1952. – 245 p.
167. *Urey H.C.* On the dissipation of gas and volatilized elements from protoplanets// *Astrophys. J. Suppl. Ser.* – 1954. – P. 147–173.
168. *Yokokawa H.* Tables of Thermodynamic. Properties of Inorganic Compounds// *Journal of the national chemical laboratory for industry.* – Japan, 1988. – V. 83. – P. 27–121.
169. *White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B.* Chemical equilibrium in complex mixtures// *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 28. – № 5. – P. 751–755.
170. *Wollast R.* Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1967. – V. 31. – №4. – P. 635–648.
171. *Wood J., Hashimoto A.* Minerals equilibrium in solar nebula// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57. – P. 2377–2388.
172. *Zeleznik F.J., Gordon S.* Calculation of complex chemical equilibria// *Industrial and engineering chemistry.* – 1968. – V. 60. – P.27–57.
173. *Zolotov M.Yu.* Sulfur-containing gases in the Venus atmosphere and stability of carbonates// *Lunar and Planet. Sci. XVI.* – 1985. – Pt. 2. – P. 942–944.
174. *Zolotov M.Yu.* Nitrates on Martian soil// *Abs. XVII Lunar and Planet.* – *Sci. Huston*, 1986. – P. 475–494.

Валерий Алексеевич Бычинский
Виктор Петрович Исаев
Алексей Альбертович Тупицын

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОХИМИИ

Учебное пособие

Часть 1

Теория и методология
физико-химического моделирования

Подготовлено к печати М.А. Айзман

Темплан 2004 г. Поз. 44.

Подписано в печать 20.09.2004 г. Формат 60×90 1/16.

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 7,6. Уч.-изд. л. 5,2.

Тираж 100 экз.

Редакционно-издательский центр
Иркутского государственного университета
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36