

## НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИКИ.

**Макаров В.П. (МГГРУ)**

*litolog@msgpa.msgpa.ru; тел.: (095) 433- 56- 44 (доб. 11- 78)*

К обратной задаче термодинамики (ОЗТД) мы относим определение физико- химических условий, прежде всего Т и Р образования минералов (М) по параметрам распределения в них химических элементов. Важный тип обратной задачи- определение механизма выделения М, т.е. определение вида химической реакции, ведущей к выделению и осаждению М- ныне не рассматривается. Ее решение ограничивается только фабрикацией уравнений химических реакций, истинность которых не обосновывается.

Один из способов решения ОЗТД – использование геохимических баротермометров (ГБТ). При решении задач ГБТ используются два типа химических уравнений: 1.Основной тип- уравнения геохимического обмена элементами между двумя соединениями (минералами, растворами и пр.). Например, по Л.Л. Перчуку биотит (БИ)- гранатовый (ГР) ГБТ основан на реакции  $БИ(Fe) + ГР(Mg) = БИ(Mg) + ГР(Fe)$  ([1]; И.Д. Рябчиков, 1965; Л.Л. Перчук, 1967; А.А. Маракушев, 1976; R. Kretz, 1963; M. Powell, 1974; J.M. Ferry, 1978 и т.д.); значительно реже 2. Уравнения химических реакций; например, по В.А. Курепину (1987) О-АН (оксианнит)= СН (санидин)+ МТ (магнетит). В.И. Фонарев (1987) использует подобные уравнения для фабрикаций уравнений геохимического обмена. Наиболее одиозными необходимо признать уравнения с участием летучих, поскольку здесь царит полный произвол. Со времени классических работ Л.Л. Перчука [1] создано много видов ГБТ. Однако, работы по сопоставлению результатов использования ГБТ (например [2], [3] и др.) выявили плохую их сходимость. Отсутствие строгого анализа их причин породило негативные явления в использовании ГБТ, в частности, использование зависимости ГБТ от концентраций элементов (Л.Л. Перчук, 1981, 1984, 1990 и пр.), переоценка роли неидеальности твердых растворов ([1], С. Саксена, 1975; В.А. Курепин, 1990; и т.д.). В результате структура ГБТ существенно усложнилась, создавая трудности в их использовании и порой требуя использование компьютерной техники для решения ОЗТД. Анализ (В.П.Макаров, 1999 г.) использования ГБТ выявил тупиковую ситуацию в решении Т-Р- проблемы и причины ее возникновения. Существует две группы основных ошибки: методические ошибки использования ГБТ и теоретические ошибки (обоснование ГБТ).

**1.Методические ошибки использования ГБТ.** Они возникают при использовании ГБТ в конкретных исследованиях. К ним относятся. **А.** Изучение единичных, чаще одиночных проб с единичными парами М- ов для анализа; **Б.** Отсутствие доказательств наличия самого уравнения обмена; **В.** Отсутствие доказательств существования термодинамического равновесия в распределении элементов между М, а также анализа механизма осуществления этого обмена; это важно, поскольку по экспериментам В.И.Фонарева (1987), Л.Л.Перчука (1983) и других исследователей доля ионного обмена в образовании М и формировании распределений минералов не велика. **Г.** Несоответствие схем отбора М-лов схеме ГБТ; геохимический обмен элементами между М- ами возможен либо при наличии между минералами общей границы, через которую производится обмен, либо расстояние между М не препятствует прохождению этого обмена. На практике минералы отбираются из валовых проб, при этом между исследуемыми М- ами находятся третьи М, в том числе и тождественные исследуемым, препятствующие этому обмену. **Д.** Внесение поправок на неидеальность распределения элементов. Дело в том, что определение термодинамических параметров (ТДП) осуществляется либо на основе экспериментальных исследований, либо при сопоставлении ТДП с таковыми, полученными при экспериментальных исследованиях. Поэтому влияние неидеальности в распределении элементов в М уже учтено ТДП, определенными в эксперименте.

**2.Теоретические ошибки в использования ГБТ.** Термодинамика геохимических процессов- одна из наиболее строго проработанных научных дисциплин; многие уравнения соответ-

ствуют требованиям теории размерности [4], постулирующей прозрачность физического смысла элементов и членов физико-математических уравнений (ФМУ) и одинаковую размерность обеих частей ФМУ. (например, выражения для работы  $A = RT \ln(V_2/V_1)$  [3, стр. 49] или диффузии  $D = D_0 \exp(-E/RT)$ ). Но при решении ОЗТД строгость некоторых ТДП вызывает сомнение. Ниже рассмотрены некоторые примеры и некоторые пути решения проблемы.

Способ конкретизации понятий - построение множества  $M$  элементов, среди которых находятся такие произвольные элементы  $A, B, C, D$  и  $E$ , что  $A + B = C$ ; для любого элемента  $A$  есть действительное число  $N$  и элемент  $D$ , для которых  $NA = D$ . В таком множестве нет операции умножения в том смысле, что отсутствует элемент  $E$ , равный произведению других элементов, например,  $A$  и  $B$ ; и связанные с ней операции (логарифмирование и пр.). Поэтому не имеют физического смысла выражения  $\ln A$ ,  $A^B$ ,  $\sqrt{C}$ ,  $D^N$  и т. д. Действительно, известны, например, значения  $\ln 2$  или  $2^3$ , но смысл выражений  $\ln(2 \text{ кг})$  или  $(2 \text{ кг})^{(3 \text{ кг})}$  совершенно не ясен.

Элементы из  $M$  называются **однородными**; они имеют одну физическую природу и размерность (обозначаемую через [...]), т.е.  $[A] = [B] = [C] = [D] = [E]$ . Тогда понятна сумма  $2 \text{ кг}(\text{Cu}) + 3 \text{ кг}(\text{Cu})$ , но сумма  $1 \text{ кг}(\text{Cu}) + 3 \text{ кг}(\text{муки})$  физически не ясна. Примеры  $M$ : количество полезного ископаемого в разных выработках одного месторождения; физические (магнитные и др.) поля, потоки воды из разных источников и т.д.; но  $\text{Cu}$  и  $\text{мука}$  - разные множества.

Поскольку  $N = D/A$ , то  $N$  - безразмерное число (т.е.  $[N] = 0$ ). Поэтому (*определение*) безразмерное число - результат деления друг на друга значений однородных элементов. Если  $A$  и  $B$  принадлежат  $M$  (т.е.  $(A, B) \in M$ ), то  $X = A/(A + B)$  есть безразмерная величина, т.е.  $[X] = 0$ . Используется и отношение  $Y = A_{M1}/(A_{M1} + B_{M2})$ , где  $A_{M1} \in M_1$  и  $B_{M2} \in M_2$  (результаты анализов, выражаемые в %; мольные доли и пр.). Это **псевдооднородные** элементы: у них одна размерность, но разная физическая сущность ( $\text{Cu}$ - мука,  $\text{Cu}$ -  $\text{Fe}$  и пр.). Так как не определена сумма  $A_{M1} + B_{M2}$ , то не ясен физический смысл  $Y$  и выражений типа  $\ln Y$ ; ясно только, что это не безразмерная величина, т.е.  $[\ln Y] \neq 0$ . Использование псевдооднородных элементов ведет к нарушению требований теории размерности.

#### Примеры операций с псевдооднородными элементами:

1. Абсолютная энтропия, например,  $S = (R/(\gamma - 1)) \ln Y + \text{const}$ ;  $Y = PV^\gamma$  [5, стр. 19]: поскольку  $[V] \neq 0$ , то не определена размерность  $[V^\gamma]$ , и соответственно, и  $[\ln PV^\gamma] = ?$ . То же относится и к выражению  $S = C_v \ln T + R \ln V + \text{const}$  [6, стр. 128].

2. Закон Рауля  $P_i = X_i P_0$  [7, стр. 148], где  $P_0$  и  $P_i$  - давление пара над чистым растворителем и раствором, содержащим  $X_i$  долей растворенного вещества. Корректная формулировка закона Рауля следует из закона Генри.

3. Химический потенциал  $\mu_i = \mu_0 + RT \ln Y$  [7, стр. 148, 155] - фундаментальное понятие баротермогеохимии.  $Y$  - параметр:  $X$ ;  $C$  - концентрация;  $a$  - активность компонента в растворе.

4. Параметры смешения  $S_{\text{смеш}} = -nR[\sum(X_i \ln X_i)]$  и  $\Delta G_{\text{смеш}} = RT[\sum(X_i \ln X_i)]$  [7, стр. 147; 8, стр. 57]. Таким образом, во многих случаях аргументом являются значения мольных долей  $X_i$ , ошибочно относимых к безразмерным величинам. Широко используются и величины вида  $X_i^n$  и  $X_i^{X_i}$ . В качестве аргументов могут быть и параметры, размерность которых не вызывает сомнений, например,  $P$ ,  $V$  и  $C$  и пр.

5. Другим фундаментальным понятием является «активность». По [7] это наиболее трудное для определения понятие. Сейчас нельзя восстановить механизм его появления, но знакомство с другими понятиями науки (дискордантность в геохронологии) позволяет предположить, что понятие «активность» возникло вследствие методической ошибки: экспериментальные определения некоторых параметров рассматривались не как единая система, в которой эти параметры связаны друг с другом, а как независимые друг от друга определения.

6. Математические ошибки в выводе некоторых ТДП, например, некорректные проведение операции интегрирования. Так, в [7, стр. 95] дано выражение для энтропии  $S = S_0 + \int (C_p/T) dT + \int (\partial V/\partial T)_p dP$ . Перепишем его в виде  $S - S_0 = [\dots]$ , тогда левая часть - определенный, а правая (в скобках [...]) - неопределенный интеграл. Преобразование выражения химического потенциала дает  $\mu - \mu_0 = RT \ln C$ , где слева - решение определенного, справа - неопределенного интеграла  $\int dC/C$ , что также не допустимо. Правильное выражение химического потенциала будет иметь вид  $\mu = \mu_0 + RT \ln(C/C_0)$ . Тогда оно будет удовлетворять и требования теории размерности.

## Литература

1. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. - М.: Наука, 1970.
2. Ваганов В.И., Соколов С.В. Термобарометрия ультраосновных парагенезов. - М.: Недра, 1988.
3. Перчук Л.Л., Крошев А.В. //Петрология, 1998, 6, 2,
4. Чертов А.Г. Единицы физических величин. - М.: Наука, 1977 г.
5. Румер Ю.Б. и др. Термодинамика. Статистическая физика и кинетика. - М.: Наука, 1972.
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. - М.: Наука, 1979.
7. Полторак В.М. Лекции по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1971.
8. Вуд Б и др. Основы термодинамики для геологов. - М.: Мир, 1981.
9. Урусов В.С. Термодинамики изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-17.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-17.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

*© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*