

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОДХОДЫ В ГЕОХИМИИ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2013 г. А. И. Малышев

Как известно, существуют два раздела общей физики, изучающие свойства тел и изменение состояний вещества, имеющие общие цели и задачи, но резко различные в методах исследования – термодинамика и молекулярная физика. Термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, оперируя эмпирическими данными (макрофункции и макросостояния) и абстрагируясь от сути процессов, протекающих на молекулярном уровне. Молекулярная физика, напротив, стремится проникнуть в суть этих процессов, но испытывает затруднения с анализом сложных макросистем. Если макропараметры системы известны, термодинамика гарантирует точные количественные оценки макрореакций и макропроцессов. Молекулярная физика раскрывает качественную суть молекулярных процессов в системе. Другими словами, в вопросах состояния вещества методы термодинамики обеспечивают “мощь” физической науки, тогда как молекулярно-кинетическая теория представляет собой то “зрение” физической науки, которое обеспечивает проникновение в суть процессов и явлений. Именно поэтому, “подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярно-кинетическая теория взаимно дополняют друг друга, образуя, по существу, одно целое” [4, с. 263]. По крайней мере, так должно быть.

В реальности ситуация иная: в эндогенной геохимии давно и безраздельно господствуют термодинамические методы, тогда как молекулярные методы анализа не применяются. Доминирование термодинамических методов закономерно обусловлено той огромной ролью, которую играет термодинамика в расчетах промышленных процессов, в постановке технологических и научных экспериментов: зная исходные концентрации реагентов и макроусловия, в которых находится система, можно с высокой степенью точностью определить концентрации результирующих веществ, абстрагировавшись от всех несущественных для конечного результата деталей и промежуточных продуктов. Однако значение количественных термодинамических методов в эндогенной геохимии падает вместе с ростом числа неизвестных параметров: системы термодинамических уравнений становятся недоопределенными (плохо обусловленными или вырожденными). Подобные системы либо вообще не имеют решения, либо имеют бесконечно большое чис-

ло решений, возникающее за счет вариаций недоопределенных параметров. Поэтому попытки форсированного использования термодинамических методов в условиях недоопределенности эндогенных систем неизбежно связаны с риском спекулятивных построений. Устранение недоопределенности посредством использования “общепринятых” представлений о значениях недоопределенных параметров ситуацию не меняют: “общепринятость” термодинамических расчетов для недоопределенных систем не устраняет возможную ошибку в полученных результатах, она лишь позволяет ее проигнорировать.

Представляется, что ситуацию с анализом недоопределенных геохимических систем можно существенно улучшить, если дополнительно к термодинамическим методам использовать молекулярно-химические методы. Поскольку молекулярная физика изначально ориентирована на проникновение в суть протекающих процессов, постольку она позволяет на качественном уровне оценить степень вероятности протекания тех или иных процессов, исключить невероятные и тем самым понизить степень недоопределенности эндогенных геохимических систем. Если же учесть, что для установления закономерностей эндогенных процессов требуется, прежде всего, понимание их сути, то молекулярно-химические методы становятся ключом к познанию эволюции земных недр.

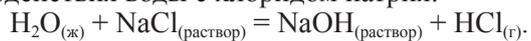
Наиболее существенны различия между термодинамическими и молекулярными методами в интерпретации критических параметров вещества. Термодинамика, базируясь на макроподходе, интерпретирует критические параметры вещества с позиций исчезновения межфазных границ. С термодинамической точки зрения критические параметры простых веществ большого значения не имеют: в природе чистые вещества практически не встречаются, а критические параметры их смесей уникальны для каждой смеси. С точки зрения молекулярной физики критические параметры вещества – это, прежде всего, физико-химические константы чистых веществ, определяющие возможность или невозможность возникновения межмолекулярных связей (конденсация вещества).

В результате формального применения термодинамических представлений к геологическим процессам в области высокотемпературных эндогенных флюидов возникла большая путаница. Са-

ми флюиды в глубинных условиях стали рассматриваться как нечто неопределенное, не газ и не жидкость. В качестве примера рассмотрим описание представлений о физической сути эндогенных флюидов, приведенное в работе В.Н. Котляра [2]. Он пишет: “При критической температуре воды (374°C) гидротермальный процесс в условиях относительно невысоких давлений начинается при температуре около 400°C. Однако в связи с тем, что гидротермальные растворы содержат много растворенных веществ, в частности NaCl и другие, их критическая температура оказывается более высокой. По Э. Ингерсону, при содержании 10% NaCl она составляет уже 437°C, а по Н.И. Хитарову, при концентрации NaOH в 0.22 моль/л – уже 442.3°. Поэтому многие исследователи (Д.С. Коржинский, Э. Ингерсон и др.) считают, что из магмы выделяются столь насыщенные растворы, что их надкритическое состояние не имеет места, и мы не в состоянии различить такие условия. По мнению некоторых исследователей, при высоких давлениях, превышающих 700 атм (соответствуют глубинам более 2 тыс. м), растворы вообще находятся только в жидком состоянии”.

В свою очередь Д.С. Коржинский [1] отмечает: “Изучение жидких включений в минералах показало, что вызывающие метасоматоз растворы являются водными, с большим содержанием углекислоты и галоидов щелочных металлов, а также сульфатов щелочных земель и ряда других компонентов. Состояние этих растворов при низких и средних температурах, несомненно, жидкое, в отношении же более высокотемпературных явлений мнения геологов расходятся... Если высокотемпературные растворы и являются надкритическими, то все же они должны быть жидкообразными, т.е. по трудности сжимаемости приближающимися к жидкости”.

Проанализируем примеры, приведенные в цитате из работы В.Н. Котляра, с молекулярно-химической точки зрения. В примере Э. Ингерсона в качестве исходной газообразной среды следует рассматривать водный пар, находящийся в равновесии с 10% водным раствором NaCl, представляющим конденсированную фазу. По мере роста температуры вода из раствора переходит в газообразную форму, тогда как остаточный раствор из-за сравнительно низкой летучести NaCl становится все более концентрированным. Кроме этого с ростом температуры возрастает вероятность химического взаимодействия воды с хлоридом натрия:



Возможность удаления хлористого водорода из раствора в высокотемпературных условиях смещает равновесие в этой реакции вправо, причем газообразный HCl оказывается в надкритических условиях уже начиная с 51.4°C. В свою очередь, водные пары переходят в надкритическое состояние при температурах выше 374°C. К этому моменту жид-

кая фаза в системе представлена уже не раствором, а расплавом, состоящим преимущественно из едкого натра, в котором, благодаря высокой гидрофильности этого вещества, по-прежнему остается растворенная вода, и остаточного хлорида натрия.

Едкий натр при атмосферном давлении плавится при температуре 322°C и закипает при 1378°C. Для хлорида натрия соответствующие температуры составляют 801°C и 1490°C. Отсюда следует, что при температурах 300–500°C между молекулами в этих соединениях сохраняется устойчивая связь. Совершенно иначе ведет себя растворенная в остаточном расплаве вода. Поскольку по своей сути критическая температура воды является барьером, выше которого связь между молекулами воды распадается, то входящая в состав остаточного расплава вода при ее надкритических температурах становится мощным диспергирующим агентом. Под ее воздействием структура остаточного расплава разрушается по межмолекулярным контактам $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и происходит его переход в аэрозольное состояние.

В конечном счете, в примере Э. Ингерсона видимые границы фазового раздела исчезают при 437°C. Содержимое экспериментальной капсулы приобретает кажущуюся гомогенность. Отсюда вывод с формальных термодинамических позиций – система достигла критической температуры. Однако с молекулярно-химической точки зрения данный вывод оказывается ошибочным – в системе, при ее кажущейся гомогенности, присутствуют четыре вещества с различными критическими температурами: H_2O , HCl и NaOH и NaCl. Причем два последних соединения по-прежнему находятся в конденсированном состоянии в виде аэрозоля. Ситуация с примером Н.И. Хитарова аналогична лишь с тем отличием, что на момент достижения кажущейся критической температуры для системы в целом в ней присутствуют два вещества с различными критическими температурами: H_2O и NaOH. **Причем последнее соединение не достигает своей критической температуры, переходя в форму аэрозоля.**

Процесс диспергирования остаточного расплава протекает тем интенсивнее, чем выше концентрация растворенной в нем воды. Концентрация растворенной воды увеличивается с ростом давления ее паров в газовой фазе. Давление, в свою очередь, в условиях замкнутого объема экспериментальной капсулы однозначно связано с температурой. Отсюда возникает устанавливаемая экспериментально зависимость температуры кажущейся гомогенизации системы от концентрации исходных компонентов. Таким образом, на примере рассмотренных экспериментов мы показали, что формальный термодинамический подход без дополнительного контроля с молекулярно-химической точки зрения опасен и может приводить к ошибочным выводам

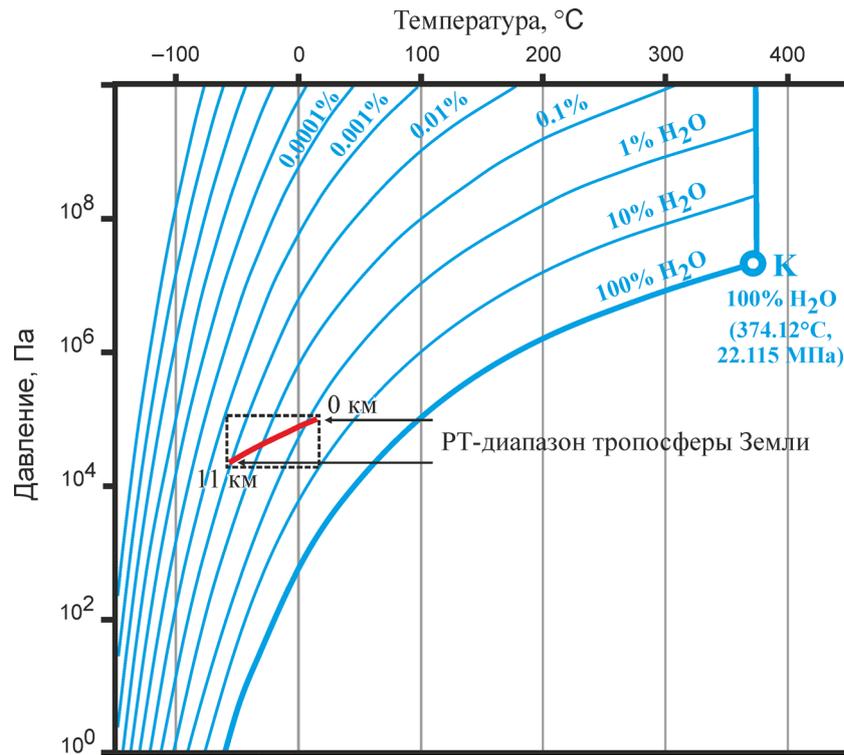


Рис. 1. Диаграмма давлений насыщения воды.

При построении этой и последующих диаграмм использованы данные о давлении паров насыщения и критических параметрах веществ из [5, табл. 11.1–11.6, 13.4–13.6].

(в нашем случае – к некорректной интерпретации результатов обоих экспериментов).

При рассмотрении с молекулярно-химической точки зрения открытых многокомпонентных систем имеющаяся в геологических науках путаница с состоянием флюидного вещества в условиях высоких давлений исчезает. В условиях открытых систем ключевым признаком, отличающим газообразное состояние вещества от конденсированных, является стремление молекул вещества в газообразном состоянии равномерно распространиться по всему доступному пространству, тогда как для конденсированных состояний характерно формирование молекулярных агрегатов с минимальной поверхностью. Именно эта пространственная неравномерность распределения вещества в газообразном и конденсированном состояниях обуславливает ключевую роль критических фазовых переходов “газ–жидкость” в химической эволюции эндогенных флюидов. Если одно из веществ, находящихся в химическом равновесии с окружающей средой, резко меняет свое фазовое состояние, то это ведет к соответствующему изменению его концентрации, а следовательно, и к смещению химического равновесия.

Разобравшись с критической температурой, перейдем к рассмотрению критического давления, а точнее – к рассмотрению возможности исчезно-

вения различий между газообразным и конденсированным состояниями вещества в условиях высоких давлений. Природные высокотемпературные эндогенные флюиды являются многокомпонентной смесью химических веществ с резко различными критическими параметрами. В условиях остывания подобных многокомпонентных систем и достижения критической температуры одного из веществ, для него возникает ситуация, когда давление в его конденсате резко отличается от давления этого же вещества в составе газовой смеси. Действительно, если давление внутри конденсированной фазы вещества равно общему давлению газовой смеси, то парциальное давление газовой фазы этого же вещества всегда будет меньше общего давления газовой смеси на сумму парциальных давлений всех остальных компонент газовой смеси. Следовательно, давления конденсированной и газовой фаз вещества, охладившегося до свойственной ему критической температуры в составе многокомпонентной газовой смеси, всегда будут отличаться друг от друга.

Природа сама свидетельствует в пользу молекулярно-физического подхода: планетарные атмосферы, как правило, представляют собой сложные многокомпонентные смеси, но именно по законам простых веществ на Земле идет дождь (рис. 1, рис. 2), на Марсе образуется изморозь ди-

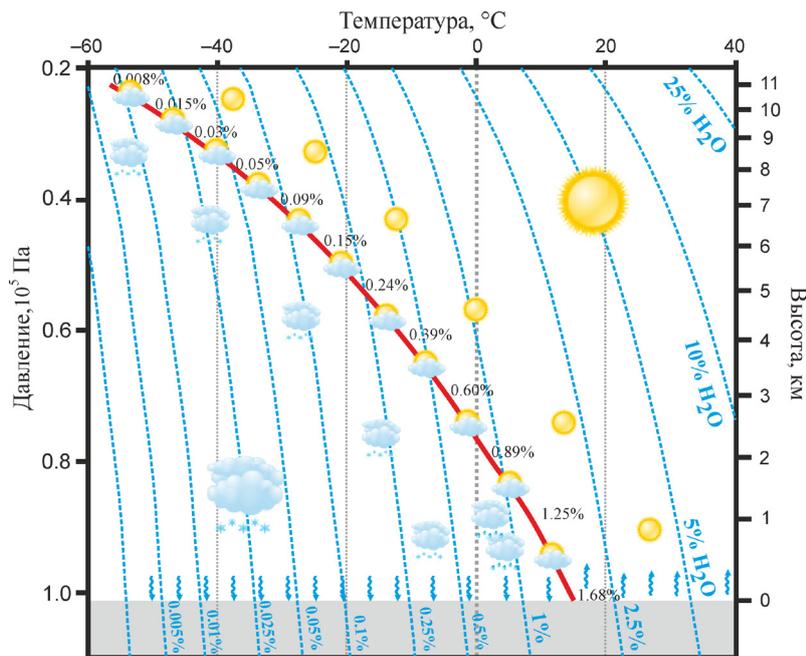


Рис. 2. Условия испарения конденсации в атмосфере Земли.

Сплошная линия соответствует среднему РТ-профилю тропосферы Земли (см. рис. 1). Проценты на этом профиле показывают предельно допустимую относительную влажность (давление паров воды относительно общего давления газовой смеси) в атмосфере Земли на соответствующих высотах (с шагом 1 км): вся избыточная вода сбрасывается в конденсат, образуя облака и приводя к выпадению осадков; дефицит паров воды, напротив, приводит к испарению конденсата и рассеиванию облаков. Пунктирные линии – изолинии насыщения паров воды при указанных на этих линиях парциальных давлениях воды относительно общего давления воздушной смеси.

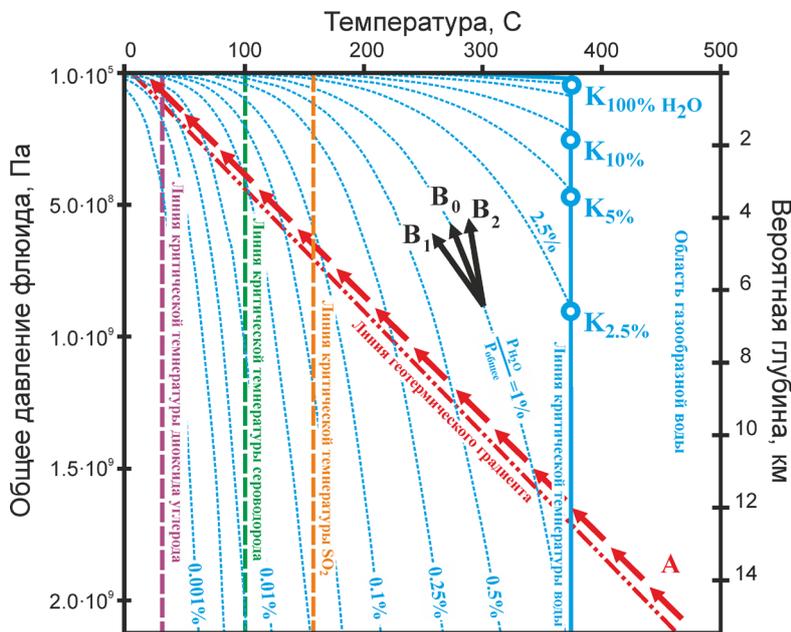


Рис. 3. РТ-диаграмма условий формирования некоторых конденсатов из флюидных потоков в недрах Земли.

При температурах, превышающих критическую для данного вещества, его конденсация невозможна; при более низких – в конденсат сбрасывается все избыточное (по отношению предельно допустимому парциальному давлению) количество вещества, а дефицит парциального давления по возможности восполняется за счет парообразования. Ориентировка вектора РТ-эволюции флюидной смеси по касательной к линии относительного насыщения для данного вещества (вектор B_0) соответствует равновесию между его испарением и конденсацией; в сторону уменьшения относительного давления насыщения (вектор B_1) – ведет к сбросу избыточного количества вещества в конденсат; в сторону увеличения относительного давления насыщения (вектор B_2) – ведет к восполнению возникающего дефицита паров вещества за счет испарения из конденсата (при наличии последнего). Вероятная глубина соответствует 5-кратному литостатическому эквиваленту давления.

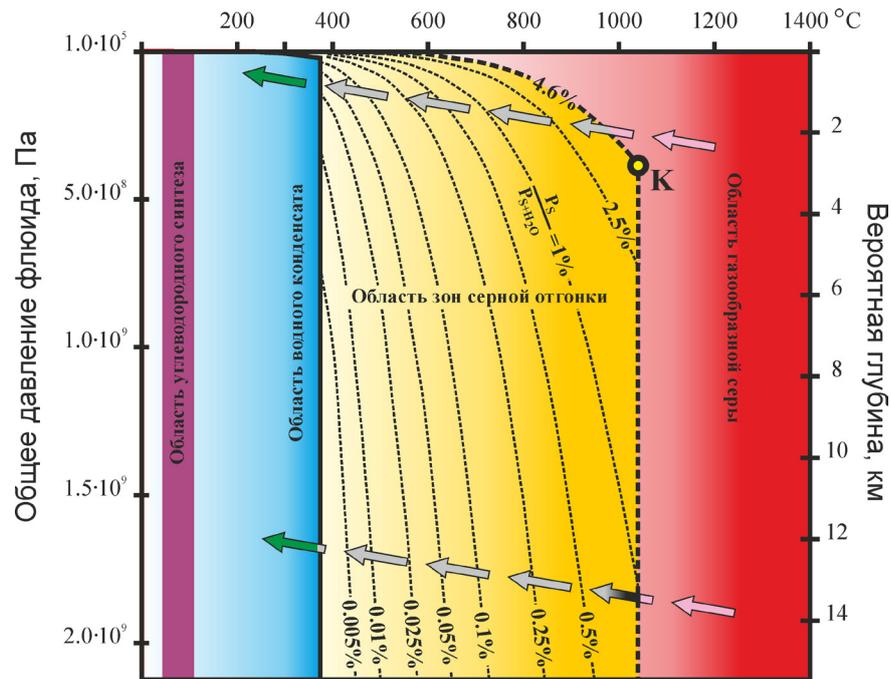


Рис. 4. Важнейшие геохимические области в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов.

оксида углерода, на Венере формируются облака концентрированной серной кислоты, а на Титане выпадают осадки жидких углеводородов. По тем же законам эволюционируют смеси газообразных соединений и в недрах планет. На Земле, в частности, из потоков газообразных соединений по мере снижения температуры выпадают [3] (рис. 3, рис. 4): сначала конденсат элементарной серы (что обуславливает практически все процессы рудообразования), затем воды (водный барьер нейтрализации и волна кислотности, формирование вторичных кварцитов и месторождений золота), диоксида серы (гипс), сероводорода и диоксида углерода (естественный углеводородный синтез, возникновение предбиогенных состояний).

Работа выполнена при поддержке по проекту № 13-05-96034 РФФИ и проекту № 12-И-5-2060 Программы инициативных проектов УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 335–456.
2. Котляр В.Н. Основы теории рудообразования. М.: Недра, 1970. 464 с.
3. Малышев А.И. Сера в магматическом рудообразовании. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. 189 с.
4. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 1. М.: Наука, 1987. 432 с.
5. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.