

开放体系成矿动力学

——水口山矿田成矿机理探讨

刘顺生 谭凯旋 著

地震出版社

Dynamics of Ore-forming in Open Systems

—The Mechanism of Ore-forming of The
Shuikoushan Ore Field

Liu Shunsheng Tan Kaixuan

Seismological Press

1996

中国科学院矿床地球化学开放实验室资助项目

内 容 提 要

本书由两部分内容组成,共分十一章。前部分简要分析和总结了非平衡热力学与非线性动力学的基本理论和研究方法,探讨了成矿作用的动力学模型和非线性动力学性质。后部分以湖南水口山矿田为实例,首先系统论述了矿区地层、火成岩、硅化角砾岩和断裂构造的地球化学特征,然后对成矿作用的开放体系特征、热力学条件和动力学机制进行了深入的研究,最后总结了矿区的综合成矿模式、找矿标志和找矿方向。

开放体系成矿动力学

——水口山矿田成矿机理探讨

刘顺生 谭凯旋 著

责任编辑:宋炳忠

责任校对:张晓波

地 震 出 版 社 出版

北京民族学院南路9号

中国地质大学轻印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

全国各地新华书店经售

*

787×1092 1/16 7.75印张 198千字

1996年8月第一版 1996年8月第一次印刷

印数 001—500

ISBN 7-5028-1293-8/P·810

(1722) 定价:12.00元

序

找矿的目的是要找到有开采价值的矿床。随着地表找矿难度日益加大,找矿工作日益依靠理论预测和新技术勘查。

矿床学是研究成矿理论的科学。矿床地质学历来运用地质学原理和方法研究矿床成因和成矿规律。70年代兴起的矿床地球化学,则着重运用物理化学原理和方法研究成矿金属元素的地球化学行为。矿床学这两门分支学科的密切配合,是最近30年来金属成矿理论取得重大进展的一个重要原因。

在金属成矿理论中,有许多基本问题如运矿流体的来源和性质问题,成矿物质的来源和进入运矿流体的方式问题,成矿物质在运矿流体中的迁移形式和沉淀机理问题,以及控制成矿作用化学反应过程和反应速度的物理化学条件问题等等,往往都需要进行化学热力学和化学动力学方面的研究和实验。

刘顺生研究员和谭凯旋博士合著的这本《开放体系成矿动力学》,就是这方面不多见的研究成果。他们将非平衡热力学和非线性动力学原理,以及热发光测试技术和计算机模拟技术,综合应用于水口山铅锌多金属矿田的成矿理论研究。提出了该矿田的热力学-动力学综合成矿模型,预测了该矿田的找矿远景区。研究工作既做到理论联系实际,又步入矿床地球化学的前沿领域,很值得总结推广。

本书的出版必将促进成矿动力学的广泛交流,推动我国成矿动力学的发展,丰富我国成矿理论内容,并有助于扩大我国找矿远景。

黎彤

1996年1月25日于北京

目 录

第一章 绪言	(1)
第二章 非平衡态热力学与非线性动力学基本原理	(3)
第一节 基本概念	(3)
第二节 不可逆热力学的守恒方程	(4)
第三节 非平衡热力学的线性现象定理	(6)
第四节 非线性非平衡态热力学	(8)
第五节 非线性动力学及稳定性和分支分析	(10)
第六节 涨落理论	(17)
第三章 成矿作用非线性动力学	(20)
第一节 成矿作用的动力学模型	(20)
第二节 流动-反应的非线性反馈与聚流成矿作用	(22)
第三节 成矿作用与耗散结构	(25)
第四章 矿田地质特征	(27)
第一节 成矿大地构造背景	(27)
第二节 矿区地质构造特征	(29)
第三节 矿区矿床类型及特征	(35)
第五章 地层地球化学	(37)
第一节 地层元素丰度及共生组合	(37)
第二节 地层对成矿的控制作用	(38)
第六章 火成岩地球化学	(43)
第一节 火成岩的岩石学与岩石化学特征	(43)
第二节 火成岩的微量元素特征	(46)
第三节 火成岩的稀土元素与同位素地球化学	(48)
第七章 硅化角砾岩地球化学	(50)
第一节 硅化角砾岩的地质学和岩石矿物学特征	(50)
第二节 岩石化学	(51)
第三节 微量元素地球化学	(52)
第四节 稀土元素和同位素地球化学	(55)
第五节 热释光特征	(58)
第六节 硅化角砾岩含矿性评价	(63)
第八章 主要成矿断裂地球化学	(65)
第一节 断裂带的岩石学及矿物学特征	(65)
第二节 断裂带的元素地球化学	(66)
第三节 断裂带的热释光特征	(74)

第九章 矿床地球化学	(77)
第一节 矿床地质地球化学特征.....	(77)
第二节 矿物的热释光特征.....	(78)
第三节 矿床同位素地球化学与成矿物质来源.....	(80)
第十章 开放体系成矿动力学探讨	(86)
第一节 开放体系与矿液形成、运移和沉淀.....	(86)
第二节 成矿作用的热力学.....	(90)
第三节 成矿作用的热力学-动力学综合模型及计算机模拟	(95)
第四节 断裂构造的分形特征及成矿意义.....	(99)
第十一章 成矿模式和成矿预测	(103)
第一节 成矿模式.....	(103)
第二节 找矿标志.....	(104)
第三节 找矿远景区预测.....	(105)
参考文献	(107)

Contents

Chapter 1 Introduction	(1)
Chapter 2 The basic theory of nonequilibrium thermodynamics and nonlinear dynamics	(3)
§ 1 The basic concepts	(3)
§ 2 Conservation equations of irreversible thermodynamics	(4)
§ 3 Linear phenomena theorem of nonequilibrium thermodynamics	(6)
§ 4 Nonlinear and nonequilibrium thermodynamics	(8)
§ 5 Nonlinear dynamics and the analysis of stability and bifurcation	(10)
§ 6 The theory of fluctuation	(17)
Chapter 3 Nonlinear dynamics of ore-forming processes	(20)
§ 1 The model of ore-forming dynamics	(20)
§ 2 Nonlinear feedback between flow and reaction and flow-focusing ore-forming processes	(22)
§ 3 Ore-forming processes and dissipative structure	(25)
Chapter 4 Geological characteristics of ore field	(27)
§ 1 Geotectonic setting of ore-forming	(27)
§ 2 Characteristics of geology and structure in ore region	(29)
§ 3 Types and characteristics of ore deposits in ore region	(35)
Chapter 5 Geochemistry of strata	(37)
§ 1 Abundances and association of elements of strata	(37)
§ 2 Control of strata on ore-forming	(38)
Chapter 6 Geochemistry of igneous rocks	(43)
§ 1 Characteristics of petrology and petrochemistry of igneous rocks	(43)
§ 2 Characteristics of trace element of igneous rocks	(46)
§ 3 Geochemistry of REE and isotope of igneous rocks	(48)
Chapter 7 Geochemistry of silicated breccia	(50)
§ 1 Characteristics of geology, petrology and mineralogy	(50)
§ 2 Petrochemistry	(51)
§ 3 Trace elements geochemistry	(52)
§ 4 REE and isotopic geochemistry	(55)
§ 5 Characteristics of thermoluminescence	(58)
§ 6 Ore-bearing evaluation of silicated breccia	(63)
Chapter 8 Geochemistry of major ore-forming fractures	(65)
§ 1 Characteristics of petrology and mineralogy of fault zones	(65)

§ 2	Element geochemical of fault zones	(66)
§ 3	Thermoluminescence characteristics of fault zones	(74)
Chapter 9	Geochemistry of ore deposit	(77)
§ 1	Geological and geochemical characteristics of ore deposits	(77)
§ 2	Thermoluminescence characteristics of minerals	(78)
§ 3	Isotopic geochemistry of ore deposit and the source of ore materials	(80)
Chapter 10	Ore-forming dynamics in open systems	(86)
§ 1	Relation of open systems to form, migration and precipitation of ore solutions	(86)
§ 2	Thermodynamics of ore-forming processes	(90)
§ 3	Thermodynamics-dynamics model and computer simulation for ore-forming processes	(95)
§ 4	Fractal characteristics of fracture and its ore-forming implication	(99)
Chapter 11	Metallogenetic model and metallogenetic prognosis	(103)
§ 1	Metallogenetic model	(103)
§ 2	Criteria for ore prospecting	(104)
§ 3	Prognosis of ore-search prospect	(105)
References		(107)

第一章 绪 言

近二十年来,人们发现自然界存在的事物大量的的是非线性的和远离平衡态的,自然界的过程从本质上讲是非线性动力学过程(谷超豪,1991;都柏林,1991;赵鹏大等,1992)。因此,非线性动力学已成为当前科学界的重大前沿科学之一,它引起了全世界包括数学、物理、化学、生物学、气象学、地理学和地球科学在内的各自然科学领域的关注和重视,并在经济学、人口学、哲学等社会科学领域内也引起了强烈反响。

地球化学系统是开放的和非平衡的非线性复杂系统。地球化学作用特别是成矿作用是各种转变过程(如相变、化学反应等)和输运过程(如流体流动与扩散引起的质量迁移、能量输运、动量传递等)的耦合,它也是一个非线性动力学过程。地球化学作用中最重要的转变过程是化学反应,包括矿物的溶解、沉淀反应。最重要的输运过程是孔隙岩石中流体的流动。因此,化学动力学和孔隙介质中流体动力学及其耦合是地球化学动力学研究的重要课题。

化学动力学的目的在于研究地球化学过程中各种化学反应的速率、各种内外条件对反应速率的影响以及化学反应的历程与机制。对一些典型矿石矿物、脉石矿物的溶解和沉淀反应的动力学的研究有助于探讨含矿热液的形成、迁移和沉淀富集机制。目前这方面的代表性研究成果有:Lasaga等(1981,1982,1984)和Walther等(1986)建立了水-岩相互作用的化学动力学模型和矿物溶解的速率定律;Aagaard等(1982)、Helgeson等(1984)、Murphy等(1987,1989)研究了影响硅酸盐矿物溶解速率的各种因素和机理;Blum等(1988)、Lasaga等(1986)探讨了表面化学和矿物表面晶体缺陷对溶解速率的影响;谭凯旋等(1994)从表面化学催化理论探讨了矿物溶解动力学的控制机理;Sultan等(1990)、Steeffel等(1990)研究了某些矿物沉淀反应的非线性动力学模型及矿物环带结构的形成机制。Casey(1987)、Wells等(1991)建立了裂隙介质中水-岩相互作用的非均匀动力学模型及边界层理论。

流体动力学研究流体在力的作用下的宏观运动速率与机制。岩石是一种多孔隙介质,它们具有一定的孔隙度和渗透率,流体通过岩石中的孔隙或微裂隙发生渗流。流体动力学虽然在水文地质学和石油地质学中有了较大发展,但直到70年代末才引入地球化学研究中。Wood等(1982)、Joseph等(1982)建立了孔隙介质中流体动力学的数学模型和非线性动力学方程;Dagan(1982,1984,1988,1990)对非均匀孔隙介质中的流体动力学进行了深入的研究;Narasimman(1982)、Berkavitz等(1988)、Schwartz等(1988)研究了裂隙介质中的流体动力学;Spera等(1986)、Hansen等(1987,1988,1990)、Oldenburg等(1989)对地球化学中的双扩散对流理论和非线性特征进行了深入的分析;Norton(1977,1978,1979)研究了岩浆冷却过程中热液对流的理论模式及与某些矿床成因的关系;Parmentier等(1978)、Jannecky等(1984)、Lowell等(1991)研究了洋中脊热液对流的理论模式与Cyprus型块状硫化物矿床的成因;Cathles(1981)系统分析了大洋扩张中心、裂谷、岩浆侵入作用及放射性衰变产生的热驱动热液对流的机制与特征,分析了各种构造环境下热液对流与热液矿床的成因;Candela(1986)建立了岩浆热液体系的质量迁移模式,并在此基础上探讨了斑岩型矿床的成因;Brimhall等(1985,1987,1988)研究了地壳中各种成矿热液的形成、运动特征与矿床的

形成; Garven (1984a、b, 1985, 1989, 1993) 研究了地下水的流动在层控矿床形成中的作用; 鲍征宇 (1992) 研究了垂直裂隙中热驱动流体对流的动力学模型与稳定性, 并探讨了云南个旧锡多金属成矿区细脉带矿床的成因。

地球化学作用特别是成矿作用既与化学动力学有关又与流体动力学有关, 因此, 地球化学动力学研究必须考虑化学动力学与流体动力学的耦合。化学动力学与流体动力学的耦合具有非线性和自反馈的特征, 这方面是地球化学和成矿作用非线性动力学研究特别富有生命力的前沿领域。Lichtner (1985, 1986, 1988, 1992, 1993)、Lasaga 等 (1993) 建立了热液体系中同时存在质量迁移和化学反应的连续动力学理论模型, 并提出准稳态近似处理法和标度化; Ortoleva 等 (1982, 1987, 1990) 建立了反应-输运自反馈模型, 对地质体中某些非线性现象的成因作了一般性论述, 指出了非线性自反馈机制在矿物、岩石和矿石的形成和演化过程中的重要性; Steefel 等 (1992, 1994) 发展了流动-反应耦合的动力学模型和计算机计算方法; Lichtner 等 (1992a、b)、Romero 等 (1992)、Steefel (1992) 研究了斑岩铜矿和铀矿次生富集带 (氧化矿) 形成的动力学机制——水-岩相互作用中氧化还原反应前锋的运动。於崇文等 (1990)、Merino 等 (1986) 分析了矿床分带形成的动力学机制并进行了一维数值模拟。於崇文等 (1993) 对热液成矿作用的动力学进行了详细分析与总结。

本文对开放体系条件下成矿作用动力学研究的理论和方法进行初步分析和综合, 并以湖南水口山矿田为例, 对该矿区的地球化学和成矿动力学机制作深入的分析。

有关研究工作主要得到中国科学院矿床地球化学开放实验室资助, 热释光的研究工作得到中国科学院计划财务局技术监督处大型仪器功能开发项目资助, 野外工作中得到湖南有色金属公司 217 队的帮助, 本书出版得到中国科学院矿床地球化学开放实验室和中国科学院大地构造研究所的资助。尹汉辉研究员审阅了全书, 黎彤教授审阅了全书并为本书写了序。在工作过程中还得到涂光炽院士、陈国达院士、李朝阳研究员、李能强工程师等的支持和帮助, 作者在此表示衷心感谢。

第二章 非平衡态热力学与非线性动力学基本原理

第一节 基本概念

1. 热力学体系

从相互作用的整体中划分出来用作热力学研究的部分叫做热力学体系,简称体系或系统,而与体系相互作用的其余部分称为环境或外界。根据体系与外界环境之间的关系,将体系划分为三类:①体系与外界环境既无能量交换又无物质交换的,称为孤立体系;②体系与环境有能量交换但无物质交换的称为封闭体系;③体系与环境既有能量交换又有物质交换的称为开放体系。越来越多的证据表明,地球化学作用特别是低温地球化学作用主要发生于开放体系中。

2. 非平衡态热力学

复杂体系的宏观运动总是非平衡体系中的不可逆过程。将热力学的概念和方法推广到非平衡和不可逆过程中,这就叫非平衡态热力学或不可逆过程热力学。研究非平衡态线性区(体系很接近于平衡态的情况)的热力学称为线性非平衡态热力学;而研究远离平衡条件下的热力学称为非线性非平衡态热力学。

3. 定态、平衡态和非平衡定态

如果体系处于一个恒定的外部条件,经过一定时间以后体系将可能达到一个宏观上不随时间变化的恒定状态,这种恒定状态简单地称为定态。当体系与环境不再有宏观的物质转移或能量传递,并且体系内部不再有任何宏观过程,此时称为热力学平衡态,它是定态中最稳定的一种。当一个体系发展到某个阶段可能处于一个宏观不变的状态(定态)但其内部又处于非平衡态时,称为非平衡定态。

4. 局域平衡假设 (Assumption of Local Equilibrium)

为了继续保持热力学的含义而又能绕过定义非平衡态热力学量的困难,在非平衡态热力学中人们通常引入所谓的局部平衡假设,基本思想是:设想把所讨论的体系划分成许多很小的体积元,每个体积元在宏观上是足够小,以致于它的性质可以用该体积元内部的某一点附近的性质来代表,但所有的体积元在微观上讲又是足够大,每个体积元内部包含有足够多的分子,因而仍然满足统计处理的要求。假想在某个时刻 t ,把每个小体积元和周围的环境隔离,那么在 t 时刻处于非平衡状态的小体积元内的分子在经过 dt 时间间隔以后会达到平衡状态,于是在 $t+dt$ 时刻可以按平衡热力学的处理办法定义每个小体积元内的一切热力学变量,如压力、温度和熵等。又假定 dt 和整个体系宏观变化的时间标度相比小得多,那么可假设 t 时刻在任何一个体积元内的热力学态变量可以用在 $t+dt$ 时刻达到平衡的相应的小体积元内的热力学量来近似,并且这种近似定义的热力学变量之间仍然满足在平衡体系中所满足的热力学关系。

5. 自组织、耗散结构和非线性动力学

自组织 (self-organization) 是指一个体系在没有外来模板 (template) 干扰时,由非模式

态向模式态的自发转化。导致自组织的原因是非平衡、反馈和噪声。

耗散结构 (dissipative structure), 是指开放体系在到达远离平衡的非线性区时, 在某些条件下, 体系通过和外界环境不断交换物质和能量以及内部的不可逆过程 (能量耗散过程), 原来的无序状态失稳而转变为一种时、空有序状态, 这种有序状态就称为耗散结构, 因为它的形成和维持需要能量的耗散, 我们可以把这种耗散结构更一般地称为非线性现象或自组织现象。

非平衡热力学仅在原则上表明了远离热力学平衡时可产生不稳定性并可能出现耗散结构, 但要具体分析体系中发生的过程, 还必须依靠动力学方法。在数学上, 体系的某种特定状态相当于描述体系的动力学行为的动力学方程 (常微分方程或偏微分方程) 的某个特解, 因此, 失稳现象相当于微分方程特解的失稳。能正确描述体系的动力学行为的动力学方程必须既具有不稳定的特解, 又允许稳定的特解, 具有这种特解的微分方程必须是非线性的。因此研究耗散结构形成过程和机制的理论可更一般地称为非线性动力学理论。

第二节 不可逆热力学的守恒方程

在非平衡体系中, 态变量的值会随位置和时间而变, 要对不可逆过程作比较定量的热力学描述必须采用局域描述, 即在局域平衡假设的基础上, 利用各种守恒定律和连续性方程来建立各种局域热力学量之间的定量关系。

1. 连续性方程

在非平衡体系中, 一切态变量是时间 t 和空间位置 r 的函数。假定在体系中的任何一个特定的时空点这样的函数是存在并连续的, 也就是说体系可以作为某种连续介质来处理。任何一个守恒量在连续介质中必须满足一个一般性的连续方程。

考虑这样一个宏观体系, 体积为 V , 包围体积的封闭边界表面为 Σ 。对任一广延量 $F(t)$ 有:

$$F(t) = \int_V \rho(r, t) f(r, t) dV \quad (2.1)$$

这里 $f(r, t)$ 表示 $F(t)$ 每单位质量的密度, $\rho(r, t)$ 为单位体积质量, 作为时间和位置的函数。因为量 $F(t)$ 并不一定是恒定的, 因而 $F(t)$ 多写成最一般的形式:

$$\frac{dF(t)}{dt} = P[F] + \Phi[F] \quad (2.2)$$

式中 $P[F]$ 是产生 F 的源项, $\Phi[F]$ 是描述 F 通过表面 Σ 进行交换的流项。源和流项可分别写成:

$$\begin{aligned} P[F] &= \int_V \sigma_F dV \\ \Phi[F] &= - \int_{\Sigma} j_F d\Sigma \end{aligned} \quad (2.3)$$

式中 σ_F 是 V 内的源密度或沉降密度, j_F 是流过 Σ 的流密度, 矢量 $d\Sigma$ 指向体积 V 的外面。

应用欧氏坐标系, 我们可写出:

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho(r, t) f(r, t) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho f) dV =$$

$$\int_V \sigma_f dV - \int_\Sigma j_f d\Sigma \quad (2.4)$$

将散度定理应用于连续函数 j_f , 可以得出 f 局部平衡的微分方程:

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t} + \nabla j_f = \sigma_f \quad (2.5)$$

这就是一般的连续性方程。

2. 质量守恒方程

对于质量传递, $f=1$, 且 $\sigma=0$ (质量守恒), 质量流为 ρv , 由方程 (2.5) 可得出单组分体系的质量守恒方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = 0 \quad (2.6)$$

对于多组分体系, 其质量守恒方程为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho_i v_i) = \sum_{\delta=1}^r v_{i\delta} J_\delta \quad (2.7)$$

式中 r 为反应总数, $v_{i\delta} J_\delta$ 为第 δ 反应中组分 i 产生的速率, J_δ 是 δ 反应的反应速度, $v_{i\delta}$ 是 δ 反应方程式中组分 i 的化学计量系数, v_i 为第 i 组分的质心流速。

3. 动量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla(P + \rho v v) = \sum_i \rho_i F_i \quad (2.8)$$

式中 F_i 是作用于组分 i 的外力, P 是由于短程内力引起的压力张量, v 为质心流速:

$$v = \sum_i \frac{\rho_i v_i}{\rho} \quad (2.9)$$

因为 ρv 为动量密度, $(\rho v v + P)$ 可解释为动量流, 而 $\sum_i \rho_i F_i$ 为动量源。

4. 能量守恒方程

如果 e 是单位质量的介质所包含的总能量, 则 ρe 代表能量密度, 如定义 j_e 为能量流密度 (即单位时间通过单位面积的能量), 从连续性方程 (2.5) 可得

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla j_e = 0 \quad (2.10)$$

对于总能量 e , 有

$$\rho e = \frac{1}{2} \rho V^2 + \rho \psi + \rho u \quad (2.11)$$

式中 u 为由分子的热运动和短程相互作用引起的内能, ψ 为与外力 F 相对应的势能; $(1/2) V^2$ 是与质心运动相对应的动能; 内能 u 的源项为

$$\sigma_u = -P \cdot \nabla v + \sum_i j_i^{\text{dif}} \cdot F_i \quad (2.12)$$

总能流中包括对流项 $\rho e v$, 表面力作功引起的能流 PV , 各组分在力场中扩散引起的势能流 $\sum_i \psi_i j_i^{\text{dif}}$ 以及热流 j_q , 因此, 总能量守恒方程为:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla(\rho e v + P \cdot V + \sum_i \psi_i j_i^{\text{dif}} + j_q) = 0 \quad (2.13)$$

而内能守恒方程为:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla(\rho uv + j_q) = -P \cdot \nabla v + \sum_i j_i^{\text{dif}} \cdot F_i \quad (2.14)$$

5. 熵平衡方程

体系的总熵由二项组成, 即

$$dS = dSe + dSi$$

式中 dSe 表示与外界环境交换引起的熵变化叫熵流项, 它可以是正、负或 0; dSi 表示体系内部不可逆过程产生的熵变化, 叫熵产生项, 它大于或等于零。

在局域平衡假设的基础上, 引入局域熵密度 S , 内熵源密度 σ , 及熵流密度 j_s (包括向内和向外的熵流), 我们可以写出:

$$\begin{aligned} S &= \int_V \rho s dV \\ \frac{dSe}{dt} &= - \int_V j_s \cdot d\Sigma \\ \frac{dSi}{dt} &= \int_V \sigma_s dV \end{aligned} \quad (2.15)$$

应用散度理论, 可得出体系熵随时间的变化方程为:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \int_V \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV = \frac{dSe}{dt} + \frac{dSi}{dt} = \\ &= - \int_V (\nabla j_s) dV + \int_V \sigma_s dV \end{aligned} \quad (2.16)$$

而局域熵平衡方程为:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla j_s = \sigma_s \quad (2.17)$$

这里, 熵流为:

$$j_s = \rho s v + \frac{j_q}{T} - \sum_i \mu_i \frac{j_i^{\text{dif}}}{T} \quad (2.18)$$

熵产生为:

$$\sigma_s = j_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_i j_i^{\text{dif}} \cdot F_i - \sum_i j_i^{\text{dif}} \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \Pi \cdot \nabla V - \frac{1}{T} \sum_\delta J_\delta A_\delta \quad (2.19)$$

式中 Π 为压力张量中的粘性部分, U_i 为组分 i 的化学势, A_δ 为 δ 反应的亲合力, 定义为:

$$A_\delta = \sum_i \nu_{i\delta} \mu_i \quad (2.20)$$

第三节 非平衡热力学的线性现象定理

1. 热力学力和流

在熵产生方程式 (2.19) 中, 右端每一项都由两个因子的乘积组成, 其中的一个因子与不可逆过程的速率有关, 例如热流 j_q 、扩散流 j_i^{dif} 、动量流或粘性压力张量 Π/T 和化学反应速率 j_δ , 这些速率因子可广义地称为不可逆过程的热力学流; 而另一个因子与引起相应的“流”的推动力有关, 例如温度梯度 $\nabla(1/T)$ 引起热流, 化学势梯度 $-\nabla(\mu_i/T)$ 及外力 F_i/F 引起扩散流, 速度梯度引起动量流等, 这些和推动力有关的因子可广义地称为不可逆过程的热力学力。用 J_k 表示流, 用 X_k 表示力, 则式 (2.19) 可写作

$$\sigma = \sum_k J_k X_k \quad (2.21)$$

即熵产生是广义力和广义流的乘积之和。

不可逆过程中几种主要的广义力和流列于表 2.1。

表 2.1 不可逆过程的流 J_k 和力 X_k

不可逆过程	流 J_k	力 X_k
扩 散	物质流 j_i	$-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \frac{F_i}{T}$
热 传 导	热 流 j_q	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
粘滞性流动	粘性应力张量 Π/T	$-\nabla V$
化学反应	反应速度 j_s	A_s/T

一般地, 任何一种力能引起任何一种流; 这种力引起流的现象, 在不可逆过程热力学里是用唯象方程来描述的。以平衡态作为参考态, 将流与力的函数作 Taylor 展开, 有:

$$J_i = J_{(X)} = J_{i0}(X_0) + \sum_k \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_k} \right)_0 (X_k - X_0) + \frac{1}{2} \sum_{km} \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k \partial X_m} \right)_0 (X_k - X_0)(X_m - X_0) + \dots \quad (2.22)$$

因为在平衡态时力和流皆为零, 并且当热力学力很弱, 即体系状态偏离平衡态很小时, 式 (2.22) 中第三项及以后各项值已很小, 可忽略不计, 于是有

$$J_i = \sum_k \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_k} \right)_0 X_k \quad (2.23)$$

令 $L_{ik} = \frac{\partial J_i}{\partial X_k}$, 则式 (2.23) 变为

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (2.24)$$

此式就称唯象方程, 它表示对于任一流来说, 所有的力都有所贡献, 系数 L_{ik} ($i, k=1, 2, \dots, n$) 称为唯象系数, 它可以是导热率、扩散系数、电导率等。

2. Onsager 倒易关系

由 (2.21) 和 (2.24) 两式, 我们可得出熵产生

$$\sigma = \sum_i j_i X_i = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \geq 0$$

因此, 对于唯象系数, 必须满足:

$$L_{ii} \geq 0$$

$$L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2 \quad (2.25)$$

Onsager (1931) 指出: 只要对流 J_i 和力 X_k 作适当选择, 唯象系数 L_{ik} 是对称的, 即:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i=1, 2, \dots, n; k=1, 2, \dots, n) \quad (2.26)$$

此式就是 Onsager 倒易关系 (Onsager reciprocity relations)。其物理意义是: 当第 i 个不可逆过程的流 J_i 受到第 k 个不可逆过程的力 X_k 影响时, 第 k 个不可逆过程的流 J_k 也必定受到第 i 个不可逆过程的力 X_i 的影响, 并且这两种相互影响的耦合系数相等。Onsager 理论在不可逆

热力学理论的发展过程中起着最为关键的作用。

3. 最小熵产生原理和定态的稳定性

Prigogine (1945) 研究得出：在接近平衡的条件下，和外界强加的限制（控制条件）相适应的非平衡定态的熵产生具有极小值，这就是最小熵产生原理。

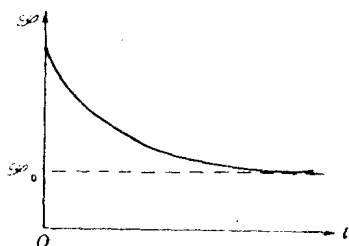


图 2.1 非平衡线性区熵产生的时间变化

非平衡态熵产生具有下列特性：

$$\mathcal{P} > 0$$

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = 0 \quad (\text{在定态}) \quad (2.27)$$

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} < 0 \quad (\text{偏离定态})$$

熵产生随时间的变化的上述特征可用图 2.1 来表示。

从最小熵产生原理可以得出一个重要结论：在非平衡态热力学的线性区，非平衡定态是稳定的，并且不会自发形成时空有序结构。也就是说，在非平衡线性区，自发过程总是趋于破坏任何有序，增加无序。

是趋于破坏任何有序，增加无序。

第四节 非线性非平衡态热力学

对于远离平衡态的体系，前面的线性现象定理已不再适用。更一般地说就是，远离平衡的定态不再总能象平衡态或接近平衡的非平衡定态那样用某个适当的热力学位函数来表征。一个远离平衡的体系将随时间发展到哪个极限状态取决于动力学过程的详细行为。因此，在远离平衡的条件下，过程的发展方向不能依靠纯粹的热力学方法来确定，必须同时研究动力学的详细行为。热力学的讨论仍可得到一些关于过程发展的一般趋向。

1. 熵产生的时间变化率

在形式上，熵产生的时间变化可分解为两部分，一部分与热力学力随时间的变化有关，另一部分与热力学流随时间的变化有关：

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = \int dV \sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} + \int dV \sum_i X_i \frac{dJ_i}{dt} \equiv \frac{d_x \mathcal{P}}{dt} + \frac{d_j \mathcal{P}}{dt} \quad (2.28)$$

其中 $d_x \mathcal{P}/dt$ 代表由力的时间变化对熵产生变化的贡献， $d_j \mathcal{P}/dt$ 代表由流的时间变化对熵产生变化的贡献。

在非平衡态的线性区，有

$$d_x \mathcal{P} = d_j \mathcal{P} = \frac{1}{2} d\mathcal{P} \leq 0 \quad (2.29)$$

在非平衡态的非线性区，虽然 $d\mathcal{P}/dt$ 没有任何一般的普适行为，但是可以证明：如果边界条件与时间无关，则有：

$$\frac{d_x \mathcal{P}}{dt} \leq 0 \quad (2.30)$$

$$d_x \mathcal{P} = \frac{1}{2} d \int dV \left[\sum_i \delta J_i \delta X_i \right] + \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^* \delta X_k d\delta X_k \right] \quad (2.31)$$

引入

$$d_x \mathcal{D} \equiv \int dV \left[\sum_k J_k \delta X_k \right] = \int dV \left[\sum_k J_{k,} \delta X_k \right] + \int dV \left[\sum_k \delta J_k \delta X_k \right] \quad (2.32)$$

上式右边第一项积分为零，因此

$$d_x \mathcal{D} = \int dV \left[\sum_k \delta J_k \delta X_k \right] \quad (2.33)$$

$d_x \mathcal{D}$ 叫做超熵产生。由式 (2.31) 和 (2.33) 可得：

$$d_x \mathcal{D} = d \frac{1}{2} \delta_x \mathcal{D} + \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^* \delta X_k d \delta X_{k'} \right] \quad (2.34)$$

当体系中反对称系数 $L_{kk'}^*$ 为零时，从式 (2.34) 可知 $d_x \mathcal{D}$ 即为超熵产生的微分的一半，在此情况下据 (2.30) 式有：

$$\frac{d}{dt} \delta_x \mathcal{D} \leq 0 \quad (2.35)$$

如果 $\delta_x \mathcal{D} \geq 0$ ，则 $\delta_x \mathcal{D}$ 具有和线性区熵产生类似的行为，即 $\delta_x \mathcal{D}$ 可以看作是体系的一个 Lyapounov 函数，非平衡定态将是渐近稳定的。但从 $\delta_x \mathcal{D}$ 的表达式 (2.33) 可以看出，并不能保证 $\delta_x \mathcal{D}$ 总取正号。另外，在一般情况下，反对称系数 $L_{kk'}^*$ 并不一定等于零。因此，在非平衡态的非线性区定态稳定性并没有一定的保证。

2. 非平衡定态的稳定性和耗散结构

在局域平衡假设的基础上，相对于参考态的熵的二级偏离（超熵）是负的：

$$\delta^2 S < 0 \quad (2.36)$$

当体系接近平衡态时，有

$$\begin{aligned} \delta J_k &= J_k, \quad \delta X_k = X_k \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= \delta_x \mathcal{D} = \int dV \sum_k J_k X_k = \mathcal{D} \geq 0 \end{aligned} \quad (2.37)$$

因此在近平衡态时 $\delta^2 S$ 可以看作是体系的一个 Lyapounov 函数，这保证参考态渐近稳定。

对于远离平衡态的情形，式 (2.36) 虽然有效，但 $\frac{d}{dt} (\delta^2 S)$ 没有确定的正负号，它取决于动力学过程的行为。如果对于 $t \geq t_0$ ，对于参考态总有：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) > 0 \quad (2.38a) \quad \delta^2 S$$

则参考态是渐近稳定的，如果

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) < 0 \quad (2.38b)$$

则参考态是不稳定的。而当

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = 0 \quad (2.38c)$$

则参考态处于临界稳定性。上述讨论可用图 2.2 来表示。

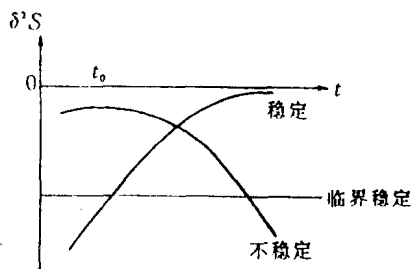


图 2.2 $\delta^2 S$ 的时间变化和参考态的稳定性

布鲁塞尔学派把式 (2.38) 称为一般热力学稳定性判据， $\delta^2 S$ 可以看作是一个 Lyapounov 函数。

下面从热力学角度讨论稳定性与体系离开平衡态的程度之间的关系以及在发生不稳定性