

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П. ВИНОГРАДОВА

К.В. Чудненко

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ГЕОХИМИИ:
ТЕОРИЯ, АЛГОРИТМЫ, ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ,
ПРИЛОЖЕНИЯ**

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук, профессор *В.Н. Шаронов*



НОВОСИБИРСК
АКАДЕМИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГЕО"
2010

Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко ; отв. ред. В.Н. Шарапов ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова. – Новосибирск : Академическое изд-во “Гео”, 2010. – 287 с. – ISBN 978-5-904682-18-7 (в пер.).

В монографии рассматриваются теоретическое, алгоритмическое и программное обеспечения термодинамического моделирования природных и техногенных объектов. Обоснована методика имитационного моделирования применительно к проблемам прикладных физико-химических исследований на основе решения задач минимизации канонических термодинамических потенциалов, геотермобарометрии как обратной задачи выпуклого программирования, многорезервуарных динамических моделей. Детально рассмотрена конфигурация и возможности современного программного комплекса “Селектор” как универсального инструмента решения физико-химических задач на основе расчета полных, метастабильных и промежуточных химических равновесий в системах и мегасистемах. Рассмотрен метод моделирования термодинамических процессов в пространстве неопределенности, позволяющий перейти к недетерминированным постановкам геохимических задач и оценить влияние неточности, неоднозначности и неоднородности исходной аналитической и термодинамической информации на достоверность расчетов физико-химических моделей.

Для специалистов в различных областях применения компьютерных методов для решения задач химической термодинамики: геоинформатики, геохимии, петрологии, экологии, химической технологии, гидро- и пирометаллургии, аналитической химии и других, а также аспирантов указанных специальностей.

The book considers theoretical, algorithmic and software supports for thermodynamic modeling of natural and man-made objects. The grounds are given to the simulation modeling procedure with reference to problems of applied physicochemical examinations on the basis of problem solving of the canonical thermodynamic potentials minimization, geothermobarometry as inverse problem of convex programming, multireservoir dynamic models. The details are given of the configuration and possibilities of the up-to-date software complex “Selector” as a universal tool of solving the physicochemical problems on the basis of calculation of the complete, metastable and intermediate chemical equilibriums in systems and megasystems. The simulation method of thermodynamic processes in the uncertainty space is examined, making possible to transfer to non-determined settings of geochemical problems and to estimate impact of inaccuracy, ambiguity and heterogeneity of the initial analytical and thermodynamic information on reliability of calculations of the physicochemical models.

For experts in various fields of computer application in chemical thermodynamics: geoinformatics, geochemistry, petrology, ecology, engineering chemistry, hydro- and pyrometallurgy, analytical chemistry, etc., as well as for postgraduates in the specified fields.

Рецензенты:

д-р хим. наук *В.Л. Таусон*,
д-р геол.-мин. наук *Р.Г. Кравцова*,
д-р геол.-мин. наук *В.А. Скворцов*



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-05-07080

© К.В. Чудненко, 2010

© Институт геохимии СО РАН, 2010

© Оформление. Академическое изд-во “Гео”, 2010

ISBN 978-5-904682-18-7

ВВЕДЕНИЕ

В последние 25–30 лет сложилось ясное понимание того, что дальнейшее развитие и совершенствование компьютерного моделирования физико-химических процессов тесно связано с конструктивным использованием математического программирования, особенно его специального раздела – выпуклого программирования [Карпов, Трошина, 1967; Карпов, 1972а,б, 1981; Казьмин и др., 1975; Карпов и др., 1976, 1987, 1991, 1995, 1999, 2001б; Кашик, Карпов, 1978; Рафальский, 1978; Шваров, 1978, 1999; Дорогокупец, Карпов, 1984; Байбуз и др., 1986; Чудненко и др., 1987, 1988, 1999; Бакшеев, Карпов, 1988; Детковская и др., 1988; Копейкин, 1988; Дроздовская, 1990; Третьяков, 1990; Бакшеев, 1991; Борисов, Шваров, 1992; Павлов, 1992; Shimazu, 1967; Eriksson, 1971, 1974; Ghiorso, Carmichael, 1985, 1987; Harvie et al., 1987; Eriksson, Hack, 1990; Bloom et al., 1992; Helgeson et al., 1993; Shi et al., 1993; Ghiorso, 1994; Ghiorso, Sack, 1995; Karpov et al., 1997, 2002; Shvarov, Bastrakov, 1999].

В настоящее время создана теоретическая база моделирования физико-химических процессов в формулировке выпуклого программирования и реализованы эффективные алгоритмы численного решения различных классов задач. Разработаны программные комплексы, с помощью которых можно решать широкий круг научных и прикладных задач геохимии [Борисов, Шваров, 1992, 1998; Capitani, Brown, 1987; Harvie et al., 1987; Eriksson, Hack, 1990; Bloom et al., 1992; Shi et al., 1993; Ghiorso, 1994]. Эти программные комплексы успешно используются и в других областях научных знаний. Они снабжены встроенными, постоянно пополняемыми и расширяемыми базами термодинамических данных. Обеспечивается быстрое формирование многих разнотипных физико-химических моделей средствами самого программного комплекса без проведения подготовительной работы по сбору, критическому анализу и занесению исходных термодинамических данных в компьютерные носители памяти. Соединение в одном программном агрегате вычислительных модулей и специализированных баз данных позволяет преодолеть одно из самых серьезных препятствий, ранее затруднявших массовое распространение и применение методов минимизации в геохимии, петрологии и других областях научного и практического приложения химической термодинамики.

Можно сказать, что начальный этап освоения методов минимизации термодинамических потенциалов в геохимии в основном завершен. Созданы предпосылки перехода на новый уровень. Стремительное совершенствование компьютерной техники, ее постоянно возрастающие мощь, быстродействие и доступность открывают новые перспективы в термодинамическом моделировании, связанные с расширением теоретической базы,

созданием алгоритмов и программных средств, постановкой и решением новых классов задач. К таким задачам термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования относятся: построение моделей на основе минимизации канонических термодинамических потенциалов; обратные физико-химические задачи; эволюционная динамика многорезервуарных мегасистем в координатах пространства и времени; задачи адаптивного оценивания параметров физико-химических моделей; проблема моделирования в условиях неопределенности исходных данных. Решение поставленных задач подразумевает обязательное прохождение всей технологической цепочки компьютерного моделирования: теоретическое обоснование и математическая постановка, создание эффективных алгоритмов и рабочих программ, имитационные эксперименты, демонстрация возможности новых подходов на результатах изучения геохимически содержательных физико-химических моделей природных процессов.

Реализация намеченного подхода получила воплощение в создании современного программного комплекса (ПК) “Селектор” – программного обеспечения нового поколения средств компьютерной имитации и моделирования равновесных и неравновесных физико-химических процессов в геохимии. Программный комплекс “Селектор” широко применяется при проведении научно-исследовательских и прикладных работ в академических и научно-производственных организациях страны. Базовые расчетные модули “Селектора”, реализованные автором, встроены в программный комплекс GEM-Selektor PSI (Paul Scherrer Institute, Switzerland), позволяющий моделировать процессы адсорбции и десорбции [Kulik, 2000].

В монографии приводится описание теоретического, алгоритмического и программного обеспечения метода термодинамического моделирования природных и технологических процессов.

Принятая в тексте нотация записи термодинамических функций и соотношений несколько отличается от общепринятой в химической термодинамике. Вместе с тем система теоретико-множественной интерпретации, предложенная И.К. Карповым [1981], позволяет наиболее полно учитывать список обозначений и определений, который необходим при построении теории и алгоритмического обеспечения термодинамического моделирования методами оптимального программирования. Она математически строга и интуитивно понятна, и поэтому заслуженно нашла достаточно сторонников и последователей.

Первая глава монографии посвящена общему обзору подхода термодинамического моделирования в решении разнообразных задач, в ней проведено сравнение методов минимизации и расчета на основе формализма стехиометрических уравнений реакций и констант равновесия.

Во второй главе подробно рассмотрен метод минимизации шести термодинамических потенциалов. При этом используется оригинальная постановка задачи, когда минимизации других (не энергии Гиббса) потенциалов сводятся к задаче одно- или двухпараметрической минимизации изобарно-изотермического потенциала. Такая схема дает возможность рассчитывать полное и/или метастабильное равновесие в многокомпонент-

ных, гетерогенных, многофазных и многоагрегатных системах и мегасистемах с одно- и двусторонними ограничениями на мольные количества зависимых компонентов. Необходимо подчеркнуть, что минимизация всех термодинамических потенциалов может производиться в мультисистемах с участием водного раствора, термодинамические свойства компонентов которого описываются параметрами уравнения НКФ (Хельгесона–Киркхена–Флауэрса) [Helgeson et al., 1981].

Далее детально описан целенаправленно воплощенный в ПК подход, основанный на принципе формирования преимущественно моделей не отдельных систем, а процессов, т. е. переход главным образом к полисистемной постановке [Чудненко и др., 1999]. Модели состоят из совокупности взаимодействующих сопряженных систем, связанных между собой и с окружающей средой в единый физико-химический объект – мегасистему прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Такой подход позволяет исследовать в имитационном режиме динамику мегасистем в реальных или условных единицах времени и пространства.

Реализация методов минимизации термодинамических потенциалов Коржинского позволила строить модели расчета аллохимических равновесий со строгих позиций теории метасоматической зональности. Физико-химическое моделирование в открытых по Д.С. Коржинскому системах с вполне подвижными компонентами в изобарических и изохорических условиях может эффективно использоваться в исследованиях, связанных с проблемами метаморфизма и метасоматоза.

Приведены методы решения обратных физико-химических задач в постановке выпуклого программирования. Одна из наиболее важных и интересных задач связана с предлагаемым новым подходом в геотермобарометрии, который опирается на фундаментальный принцип локального равновесия и позволяет производить расчеты в неравновесной совокупности минеральных систем с участием или без участия флюида. В отличие от традиционного метода фазового соответствия, здесь не возникает проблем с поиском многоминеральных ассоциаций и определением окислительного потенциала внешнего флюида, при котором проходил метаморфизм горных пород.

Подробно рассмотрен подход моделирования в условиях неопределенности исходной информации. Описана процедура игрового подхода, позволяющая надежно идентифицировать уточненные (с уменьшением диапазона неопределенности относительно первоначально заданных интервалов) оценки неизвестных действительных величин искомых параметров в виде некоторых множеств, которым, безусловно, принадлежат истинные значения входных параметров. Оптимальный выбор наилучших вариантов термодинамических моделей представляет последовательность формализованных операций и эвристических приемов на отдельных этапах принятия решений с учетом всей имеющейся экспериментальной информации, которой располагает специалист из данной предметной области.

В третьей главе приведены основные функциональные возможности ПК “Селектор”. Вычислительный модуль программного комплекса реали-

зован на основе модифицированного метода внутренних точек (МВТ), который доказал свою надежность и устойчивость в решении широкого круга разнообразных задач. Применение двухэтапной схемы минимизации позволяет с недоступной ранее точностью рассчитывать химические равновесия, когда содержание редких элементов, радионуклидов, а также петрогенных компонентов на геохимических барьерах может снижаться до 10^{-16} моль на 1 кг H_2O .

Встроенная система внутрисогласованных баз термодинамических данных представляет собой компьютерный справочник с программными средствами управления, расчета термодинамических характеристик в широкой области температур и давлений, проверки и сопоставления данных из различных источников. Система баз данных может быть использована в автоматном режиме при проведении различных петрохимических расчетов.

Уравнение и процедуры расчета коэффициентов активности и фугитивности встроены в “Селектор” в виде программных модулей. Индивидуальные коэффициенты активности ионов и нейтральных комплексов могут рассчитываться по исходному и модифицированному уравнению Дебая–Хюккеля [Shock et al., 1992], коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов – по трехпараметрическому уравнению состояния Ли–Кеслера [Lee, Kesler, 1975]. В области высоких давлений отклонение от идеальности смеси реальных газов рассчитывается по уравнениям Ван-дер-Ваальса в модификации Д. Бертоле [Wales, 1985], Г. Бридвильда и Дж. Праусница [Breedveld, Prausnitz, 1973], С.К. Саксены и Й. Фея [Saxena, Fei, 1987, 1988]. Разработана процедура расчета коэффициентов активности твердых растворов по модели Т. Холланда [Powell, Holland, 1999] для пород гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма, возможно использование также уравнений других авторов.

В четвертой главе возможности предлагаемого подхода продемонстрированы на разнообразных геохимических примерах, моделирование большинства из которых в рамках метода минимизации термодинамических потенциалов ранее не выполнялось.

Весь комплекс исследований проводился под руководством, а впоследствии в развитие теоретических идей профессора Игоря Константиновича Карпова (1932–2005), который являлся основателем и идейным вдохновителем иркутской школы химической термодинамики, получившей заслуженное признание в России и за рубежом. Многие из приводимых в монографии результатов опубликованы в серии совместных статей, вышедших в течение двадцати с лишним лет плодотворной коллективной работы, остальные представляют исследования, выполненные в последние годы. Надеемся, что настоящее издание заинтересует как специалистов, занятых в области теоретических разработок на основе использования аппарата химической термодинамики, так и квалифицированных пользователей, применяющих или только задумавшихся о возможности применения методов компьютерного физико-химического моделирования в решении научных и прикладных задач в различных областях естествознания.

Конечные множества, подмножества и количества их элементов

$n(Z)$	число элементов в конечном множестве Z
L	множество индексов j , обозначающих зависимые компоненты в системе
$n(L)$	число зависимых компонентов
Φ	множество индексов α , обозначающих фазы
$n(\Phi)$	число фаз
l_α	подмножество зависимых компонентов с индексами j в фазе α
N	множество индексов i , обозначающих независимые компоненты в системе
$n(N)$	число независимых компонентов (или стехиометрических единиц)
S_w	подмножество индексов j , обозначающих все зависимые компоненты в водной фазе, включая растворитель (воду)
S_w^0	подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты в водной фазе без растворителя (воды)
j_w	индекс растворителя (воды) в водной фазе
S_g	подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты симметричных растворов: газовые смеси, жидкие неэлектролиты, твердые растворы и расплавы
S_S	подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты фазы твердого раствора
M	допустимое множество решений на многограннике ограничений (см. уравнение (2.14))
L_S	подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты системы, вводимое для предотвращения появления частных производных $v_j = -\infty$ (2.17)
X^*	$X^* = \text{Arg min } (G(x)/x \in M)$ – множество всех точек x минимума $G(x)$ на множестве M
x^*	$x^* = \arg \min (G(x)/x \in M)$ – точка множества M , где достигается минимум $G(x)$
D_1	подмножество индексов j , обозначающих нижнесторонние ограничения $\underline{x}_j \leq x_j, j \in D_1$ (2.5), налагаемые на искомые количества зависимых компонентов
D_2	подмножество индексов j , обозначающих верхнесторонние ограничения $x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_2$ (2.5), налагаемые на искомые количества зависимых компонентов
D_3	подмножество индексов j , обозначающих двусторонние ограничения на x_j : $\underline{x}_j \leq x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_3$ (2.5)

$R1$	подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты с нижними, верхними или двусторонними ограничениями (2.7)
$M1$	множество точек $x \in M \cup R1$ с дополнительным ограничением $x \geq \varepsilon$, где $\varepsilon = 10^{-18}$
$\emptyset$	пустое множество

Операции с множествами

$x \in L$	x принадлежит L
$L_S \subset L$	L включает L_S
l_α^S	подмножество зависимых компонентов в фазе α , принадлежащих L_S
l_w^{0S}	подмножество зависимых компонентов в водной фазе без растворителя, принадлежащих L_S
$M = R1$	M равно $R1$
$M \cup R1$	объединение M и $R1$
$\bigcup_{\alpha \in \Phi} l_\alpha = L$	объединение l_α по индексу α
$l_\alpha \cap R1$	пересечение l_α и $R1$
$S_w \setminus S_w^0 = j_w$	разность S_w и S_w^0

Логические действия

$\wedge$	конъюнкция (логическое “и”) (2.17)
$\vee$	дизъюнкция (логическое “или”) (2.17)

Индексы

j	индекс для зависимого компонента
i	индекс для независимого компонента
α	индекс для фазы
w	индекс для водной фазы
r	индекс для итерации
j_w	индекс для растворителя в водной фазе
g	обозначение для симметричной фазы раствора

Входные данные, параметры и аргументы задачи расчета химического равновесия в формулировке выпуклого программирования

T	температура в К или °С
P	давление в барах
T_r	отсчетная температура (298.15 К)
P_r	отсчетное давление (1 бар)
$P1$	нижняя граница области поиска давления $\hat{P}$
$P2$	верхняя граница области поиска давления $\hat{P}$

$\hat{P}$	значение давления в точке минимума свободной энергии Гельмгольца (2.60)
R	универсальная газовая постоянная (выраженная в соответствующих единицах)
x_j	(искомое) мольное количество j -го зависимого компонента
$\widehat{x_j}$	мольное количество j -го зависимого компонента, полученное в результате решения задачи минимизации свободной энергии
X_α	сумма мольных количеств зависимых компонентов в α -й фазе, $X_\alpha = \sum_j x_j, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi$
$\widehat{X_\alpha}$	$\sum_j \widehat{x_j}, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi$
$\underline{x_j}(x^-)$	нижнее ограничение x_j
$\bar{x_j}(x^+)$	верхнее ограничение x_j
$\frac{x_j}{X_\alpha}$	(или x_j/X_α) – мольная доля j -го зависимого компонента в α -й фазе
X_w	сумма мольных количеств зависимых компонентов в водной фазе
b_i	общее мольное количество i -го независимого компонента в системе (i -й элемент валового химического состава)
a_{ij}	элемент матрицы A , представляющий количество молей независимого компонента в одном моле j -го зависимого компонента (коэффициент стехиометрии)
γ_j	коэффициент активности (фугитивности) для j -го зависимого компонента в масштабе, согласованном с масштабом, принятым для g_j
G	суммарная свободная энергия Гиббса системы (изобарно-изотермический потенциал)
$G(\mathbf{x})$	нормализованная суммарная свободная энергия Гиббса системы
g_j	эмпирическая функция для j -го зависимого компонента, принимаемая вместо неизвестного истинного значения изобарно-изотермического потенциала с соответствующим стандартным состоянием и шкалой отсчета
c_j	нормализованная эмпирическая функция свободной энергии j -го зависимого компонента с учетом коэффициента активности (фугитивности) и давления (определена в (2.2))
v_j	частная производная $G(\mathbf{x})$ по x_j (нормализованный химический потенциал j -го зависимого компонента)
u_i	нормализованный химический потенциал i -го независимого компонента (i -й элемент двойственного решения)
$\bar{c}_j$	нормализованная эмпирическая функция свободной энергии j -го зависимого компонента с учетом коэффициента активности (фугитивности), давления и фактора асимметричной системы отсчета для водной фазы (2.19)

p_j	двойственное решение для j -го зависимого компонента с двухсторонними ограничениями (2.15)
p_r	двойственное решение на r -й итерации в эллипсоиде ограничений МВТ (4.16)
$\Delta_j^{(r)}$	шаг спуска для j -го зависимого компонента в МВТ на r -й итерации
q_j	весовой множитель для j -го зависимого компонента в МВТ
$c_i^{(r)}$	невязка баланса масс для i -го независимого компонента на r -й итерации
$\Phi(\Delta, u, p)$	функция Лагранжа, соответствующая задаче поиска допустимого направления в МВТ
$r_{ik}^{(r)}$	элемент матрицы на r -й итерации для вычисления множителя $u_i^{(r)}$, $i \in N$ (нормализованный химический потенциал i -го независимого компонента)
λ	величина шага по направлению спуска в МВТ
λ_r	величина r -го шага по направлению спуска в МВТ
C_D	критерий достижения равновесного состояния минимизацией свободной энергии Гиббса – критерий Дикина (4.22)
f_j	критерий, определяющий присутствие или отсутствие j -го зависимого компонента в равновесном состоянии
f_α	критерий, определяющий присутствие или отсутствие α -й фазы в равновесном состоянии (4.23)
A	свободная энергия Гельмгольца
$A(x)$	нормализованная свободная энергия Гельмгольца
H	энтальпия системы
S	энтропия системы
U	внутренняя энергия системы
C_p	теплоемкость системы
V	суммарный объем системы

Векторы

x	вектор числа молей зависимых компонентов в системе
X	вектор общего мольного количества вещества в фазах системы, $X^T = (X_1, \dots, X_\alpha, \dots, X_{n(\Phi)})$
b	вектор общего количества молей независимых компонентов в системе, $b^T = (b_1, \dots, b_i, \dots, b_{n(N)})$
v	вектор нормализованных химических потенциалов зависимых компонентов в системе, $v^T = (v_1, \dots, v_j, \dots, v_{n(L)})$
u	вектор нормализованных химических потенциалов независимых компонентов в системе, $u^T = (u_1, \dots, u_i, \dots, u_{n(N)})$
γ	вектор коэффициентов активности (фугитивности), $\gamma^T = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_{n(L)})$

$\Delta^{(r)}$	вектор направления спуска на r -й итерации
$x \geq 0$	означает, что $x_j \geq 0 \quad \forall (j \in L)$

Матрицы

A	матрица стехиометрии $\ a_{ij}\ $, $i \in N$, $j \in L$ (не путать с функцией Гельмгольца!)
Q	диагональная матрица, где j -й диагональный элемент равен $1/q_j$, $j \in L_S$
E	единичная матрица
A^{-1}	матрица, обратная матрице A

Другие операции

$\neq$	не равно
x^T	транспонирование x
A^T	транспонирование A
$\ln$	натуральный логарифм
$\{x/Z\}$	множество элементов x , обладающее свойством Z
$\forall (j \in l_\alpha \cap R)$	читается как “для всех $j \in l_\alpha \cap R$ ”
$\exists$	такой, что
$\hat{x}$	верхняя “крышка” обозначает оптимальное значение

Аббревиатуры

WJD	метод минимизации свободной энергии [White et al., 1958]
MBT	метод внутренних точек
ОФ	оценочная функция – критериальная функция выбора решения в условиях недетерминированности исходных данных (разд. 2.4)

Некоторые физические константы и соотношения

Калория, 1 кал	$= 4.184$ Дж
Джоуль, 1 Дж	$= 0.239$ кал
Нормальная атмосфера (при 298.15 К), 1 атм	$= 1.013 \cdot 10^5$ Па (760 ммрт.ст.)
1 кал/бар	$= 41.84 \text{ см}^3/\text{моль} = 4.184 \text{ Дж/бар} = 4.184 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/Па}$
Бар, 1 бар	$= 0.1 \text{ МПа} = 10^5 \text{ Па}$
Мегапаскаль, 1 МПа	$= 10^6 \text{ Па} = 10 \text{ бар}$
Кельвин, 1 К	$= 273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Молярная газовая постоянная R	$= 1.987 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль}) = 8.314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$
Число Фарадея F	$= 96\,490 \text{ Дж}/(\text{В} \cdot \text{моль}) = 23\,062 \text{ кал}/(\text{В} \cdot \text{моль})$
Число Авогадро N	$= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана k	$= 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$

1.1. Методы термодинамического моделирования

Современное термодинамическое моделирование [Акинфиев, 1995; Борисов, 2000; Гричук, 2000; Белов, 2002; Геологическая эволюция..., 2005; Пальянова, Колонин, 2007; Гаськова, Букаты, 2008; Рыженко, 2008; Karpov et al., 1997, 2002; Mironenko et al., 2000; Kulik, 2006; Dolejs, Wagner, 2008] представляет основу компьютерного исследования процессов физико-химического взаимодействия и превращения вещества в природных и технологических системах, включая частично равновесные и метастабильные процессы растворения, отложения, кристаллизации, фракционирования, ассимиляции, смешения, контаминации, испарения, конденсации, горения, взрыва. Ключевое значение в таких разработках принадлежит вычислительным алгоритмам и методам, с помощью которых рассчитываются химические равновесия с определением компонентного и фазового состава сложных многокомпонентных, многофазовых и многоагрегатных природных систем.

Исторически сложилось так, что в настоящее время существует два параллельно развиваемых подхода в постановке и решении задач расчета химических равновесий. Первый основан на формализме стехиометрических уравнений реакций и константах их равновесия – расчет по реакциям, второй – на привлечении математического аппарата выпуклого программирования – метод минимизации. Расчет по реакциям использовался химиками и технологами еще в докомпьютерную эру развития науки. С появлением компьютеров различные схемы расчетов по реакциям были формализованы в виде обобщенных математических моделей химических равновесий [Brinkley, 1946, 1947; Boll, 1960; Bethke, 1996], разработаны вычислительные алгоритмы и составлены компьютерные программы. Среди зарубежных геохимиков программы, в основу которых положен метод констант равновесия, получили широкое распространение при изучении процессов взаимодействия “вода–горные породы”, главным образом благодаря пионерным работам Г. Хельгесона [Helgeson, 1967, 1968, 1969, 1970; Helgeson et al., 1969, 1970]. Им к началу 1970-х гг. были разработаны математическая модель, вычислительный алгоритм, методы формирования базы термодинамических данных с участием компонентов водных растворов электролита; создана компьютерная программа и (что, по-видимому, главное) показан принципиально новый подход к моделированию физико-химических процессов с учетом их необратимости на примере модели об-

разования метасоматической зональности гидротермальных месторождений. По существу, впервые в геохимии было убедительно арифметически показано, что если известен (или задан) состав втекающего раствора, то с помощью компьютерного моделирования можно количественно воссоздать процесс образования минеральной зональности в системах необратимого взаимодействия “вода–горные породы”. И не только воссоздать, но и предсказать характер развития зональности, исходя из возможных сценариев взаимодействия. Именно в те годы благодаря Г. Хельгесону был сделан решающий прорыв – переход на компьютерную технологию имитации и моделирования физико-химических процессов в геохимических объектах. Хотя

следует заметить, что не все современники смогли сразу осознать, оценить и понять переломное значение этого перехода. Г. Хельгесон наглядно показал, что вместо бесплодных с физико-химической точки зрения аналитических решений с далеко идущей, недопустимой идеализацией, когда фактически вместо поставленной задачи решается совсем иная, не имеющая отношения к природным процессам, физическая задача, или вместо эскизного математического изображения природных процессов в бессодержательных символах и выражениях самого общего вида, компьютерное моделирование открывает неведомый ранее путь изучения геохимических процессов с сохранением их полного физико-химического содержания, с многообещающей и вдохновляющей перспективой больших и малых научных открытий.

Свой подход к компьютерной технологии моделирования химического массопереноса Г. Хельгесон строил с помощью аппарата стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия. Основополагающий выбор Г. Хельгесона предопределил дальнейшее развитие исследований в области взаимодействия “вода–горные породы”. Его последователи продолжали работать в рамках формализма стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия и не задумывались о “смене курса” на методы минимизации. Инерция мощного толчка Г. Хельгесона оказалась растянутой на два десятилетия. Вообще в науке, в том числе в геохимии (вспомним физико-химический анализ минеральных парагенезисов Д.С. Коржинского, диаграммный метод Р. Гаррелса), почин первопроходца имеет сильное последствие. Но только в том случае, когда в отправных работах основоположника, наряду с теорией, алгоритмами, информационным обеспечением, содержится решение большого числа не тестовых, а проблемных геохимических задач с подробным, детальным, буквально инструктивным описанием последовательности операций, процедур и приемов их постановки и решения с обязательным доведением результатов до



Г. Хельгесон (1931–2007)



И.К. Карпов (1932–2005)

конкретных числовых значений. Именно этой педагогической особенностью отличались работы Д.С. Коржинского, Р. Гаррелса и Г. Хельгесона.

В последние десятилетия математическое программирование, и особенно его специальный раздел – выпуклое программирование, проникает в различные области исследования. Не стала исключением и химическая термодинамика геохимических процессов [Карпов, 1972а, 1981; Шваров, 1978, 1999; Борисов, Шваров, 1992; Heald, Naughton, 1962; Shimazu, 1967; Eriksson, 1971, 1974; Eriksson, Rozen, 1973; Harvie, Weare, 1980; Ghiorso, 1985; Capitani, Brown, 1987; Harvie et al., 1987]. Эта экспансия не случайна. Использование аппарата выпуклого программирования

несет в себе глубокий познавательный смысл. Выпуклое программирование обладает более мощными, чем средства математического представления, возможностями детального, точного и экспликативного отображения в своих конструкциях структуры физико-химических моделей. Метод не только отображает процесс, но и служит незаменимым инструментом качественного и количественного изучения таких задач химического массопереноса, которые невозможно поставить и решить другими применяющимися до сих пор методами физико-химических исследований.

В нашей стране распространению метода способствовало то, что еще в самом начале перехода к компьютерным расчетам химических равновесий, в конце 60-х – начале 70-х гг. прошлого столетия в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск) [Карпов, 1972а,б; Казьмин и др., 1975; Карпов и др., 1976], а также в Институте геохимии и аналитической химии им. В.В. Вернадского РАН (Москва) и на кафедре геохимии МГУ [Шваров, 1976, 1978, 1999; Рафальский, 1978; Галимзянов, Кусков, 1988; Борисов, Шваров, 1992, 1998] был сделан однозначный выбор в пользу методов минимизации.

Большинство же зарубежных геохимиков и петрологов в подавляющем числе случаев используют серийные рабочие компьютерные программы расчета взаимодействия типа “вода–горные породы”, основанные на алгоритмах расчета химических равновесий по константам стехиометрических уравнений реакций [Kharaka et al., 1988; Plummer, 1992; Nordstrom et al., 1993; Parkhurst, Appelo, 1999]. Нельзя сказать, что о возможностях метода минимизации зарубежные геохимики информированы в меньшей мере, чем о расчетах по реакциям. Ими опубликованы работы в ведущих геохимических и петрологических журналах, в которых отмечаются преимущества метода минимизации, предложены различные вычислительные алгоритмы, созданы компьютерные программы, работа этих программ продемонстрирована учебными и тестовыми примерами [Eriks-

son, 1971, 1974; Eriksson, Rozen, 1973; Harvie, Weare, 1980; Ghiorso, 1985; Capitani, Brown, 1987; Harvie et al., 1987]. С помощью методов минимизации предприняты попытки решения отдельных задач геохимии и петрологии [Heald, Naughton, 1962; Shimazu, 1967; Holloway, Reese, 1974; Saxena, Eriksson, 1983; Harvie et al., 1984]. Среди этих работ необходимо в качестве исключения выделить и отметить замечательные исследования Марка Гиорсо и Яна Кармайкла [Ghiorso, Carmichael, 1980, 1985; Ghiorso, 1985, 1987]. В течение первой половины 1980-х гг. они осуществили беспрецедентную научную программу сквозного решения проблемы компьютерного моделирования эволюционных физико-химических процессов в системах с участием магм основного состава. Программа включает создание базы входных термодинамических данных, в том числе компоненты расплава, теоретическое обоснование и математическую постановку, создание вычислительного алгоритма и программы, и в итоге получены нетривиальные геохимические результаты, дающие новое, более глубокое понимание и объяснение термодинамическим механизмам селективной магматической дифференциации и взаимодействия основных интрузий с вмещающими породами.

Но в целом, даже с учетом работ М. Гиорсо и Я. Кармайкла, по сравнению с масштабами распространения компьютерных программ расчета равновесий по константам равновесия программы на основе алгоритмов минимизации распространены за рубежом в существенно меньшей степени. Они применяются эпизодически, от случая к случаю, в основном теми, кто их создает.

Поэтому следует признать, что уровень использования методов минимизации термодинамических потенциалов в формулировке выпуклого программирования в науках о Земле и, в частности, в геохимии еще далеко не соответствует уровню их потенциальных возможностей. Вместе с тем методы минимизации термодинамических потенциалов позволяют решать все те задачи, которые моделируются с помощью программ по реакциям, в том числе задачи моделирования необратимых эволюционных процессов в системах и их совокупностях, управляемых независимыми факторами состояния – температурой, давлением, составом, объемом, теплосодержанием, энтропией, внутренней энергией, химическими потенциалами вполне подвижных компонентов. Если имеется кинетическая информация, то она включается в алгоритм и эволюционные изменения моделируются по координате времени в относительном или реальном масштабе измерения [Карпов, 1981; Кулик и др., 1992; Борисов, 2000; Ghiorso, 1987]. Специальная схема вычислительного алгоритма может применяться и к задачам поиска таких магистралей необратимой эволюции геохимических систем и их совокупностей, которые минимизируют интегральные энергетические потери по всей траектории движения к равновесному состоянию. Кроме того, по сравнению с методом реакций постановка задач химического равновесия в формулировке выпуклого программирования в каждом варианте решения дает на выходе крайне важную дополнительную термодинамическую информацию. Помимо мольных количеств независимых компонентов (или других единиц содержания), включая фазовый состав, мы, ис-

пользуя минимизацию, получаем численные значения химических потенциалов независимых компонентов и детальную характеристику решений, с помощью которых можно сделать однозначный вывод о достижимости глобального минимума и внутренней согласованности исходных термодинамических данных тех веществ, которые вошли в оптимальное решение. Имеется и ряд других уникальных возможностей термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования: задача геотермобарометрии в неравновесной совокупности минеральных систем с участием или без участия флюида [Карпов, 1981; Бакшеев, Карпов, 1988; Карпов, Чудненко, 2002; Чудненко и др., 2007], исследование перераспределения вещества в открытых системах [Чудненко и др., 1988; Карпов и др., 1991], модели адсорбции и десорбции [Kulik, 2000, 2002] и др.

Сравнивая математические постановки двух подходов, необходимо подчеркнуть, что существует формальное преобразование математической модели метода минимизации в математическую модель констант равновесия. Например, с помощью жордановых исключений уравнения баланса масс задачи химического равновесия трансформируются в уравнения баланса масс в виде системы стехиометрических уравнений реакций. Каждый вектор реакции, компонентами которого являются стехиометрические коэффициенты реакции, определяет константу ее равновесия. Система базовых уравнений констант равновесия представляет закон действующих масс. Решая эту систему нелинейных уравнений совместно с линейной системой уравнений баланса масс, получаем равновесный состав системы. Процедура формирования уравнений баланса масс и уравнений закона действующих масс и составляет содержание метода констант равновесия. Н.З. Шапиро и Л.С. Шепли установили связь между решениями по константам равновесия и минимизацией функции Гиббса [Shapiro, Shapley, 1965]. Полная математическая модель метода констант равновесия сводится к специальному случаю двойственной задачи геометрического программирования на максимум [Даффин и др., 1972]. Логарифмируя критериальную функцию этой задачи и заменяя максимизацию на минимизацию (ставя противоположный знак критериальной функции), снова приходим к первоначальной постановке задачи химического равновесия как задачи минимизации выпуклой функции Гиббса на множестве линейных балансовых ограничений. Таким образом, можно определить эквивалентные соотношения между двумя формулировками задачи химического равновесия. Но существование двух математических конструкций одной и той же задачи, эквивалентно трансформируемых одна в другую и обратно, не означает эквивалентности их математической структуры и термодинамического содержания. Перевод постановки задачи химического равновесия в формулировке выпуклого программирования в формулировку метода констант равновесия сопровождается значительной потерей той информации, которая содержится в первоначальной математической модели. К этим потерям относятся: характеристика необходимых и достаточных условий термодинамического равновесия, выраженного аналитической формулировкой теоремы Куна–Таккера; соотношения двойственности и совместное решение прямой и двойственной задачи; четкое разделение компонентов

системы на зависимые и независимые, не являющиеся индивидуальными веществами системы; химические потенциалы независимых компонентов. Кроме того, мы лишаемся возможности использования тех вычислительных методов минимизации, которые детально и глубоко разработаны в выпуклом программировании. Утрачивается также изобразительная ясность, обозримость, наглядность и компактность, присущие постановочной системе равенств и неравенств задач химического равновесия в формулировке выпуклого программирования.

Безусловно, окончательный выбор метода в каждом случае остается за конкретным исследователем, исходя из его знаний, квалификации и личных пристрастий, а также с учетом оригинальности постановки и специфики решаемых задач. В связи с этим настоящая работа, представляющая теоретическое описание метода минимизации и опыта его практического применения, может вызвать определенный интерес в качестве информационного обеспечения такого выбора на основе формирования непредвзятого суждения о достоинствах и недостатках развиваемого нами подхода в термодинамическом моделировании природных и технологических систем.

1.2. Теоретическое представление необходимых и достаточных условий минимизации термодинамических потенциалов

Одной из главных причин, препятствующих широкому и повсеместному распространению методов минимизации, является недостаточно четкое представление и понимание их генетической сущности, которая с предельной информативной емкостью запечатлена в строгих аналитических конструкциях центральной теоремы выпуклого программирования – теоремы Куна–Таккера [Карпов, 1981; Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997]. С ее помощью выводятся необходимые и достаточные условия минимума выпуклой функции свободной энергии на множестве ограничений, задаваемые различными балансовыми ограничениями, в том числе и ограничениями по балансу масс; дается строгая математическая интерпретация фундаментальным гиббсовским понятиям зависимого, независимого, действительного и возможного компонентов; естественным образом вводится определение химических потенциалов независимых компонентов как двойственных решений задачи выпуклого программирования; раскрывается смысл и условия реализации специальных случаев условных и невероятных равновесий; теорема Куна–Таккера – конструктивная основа создания вычислительных алгоритмов с использованием всесторонне развитого арсенала методов численного решения сложных задач химического равновесия, поставленных как задачи выпуклого программирования. Однако таких публикаций явно недостаточно, чтобы “пробить стену” устоявшихся взглядов и представлений о подходах и методах, используемых в классической химической термодинамике. Как показывает опыт, консерватизм мышления является наиболее устойчивым и труднопреодолимым препятствием во внедрении новых понятий и идей. Здоровое зерно консерватизма состоит в том, что с его помощью научные достижения в какой-то

мере защищаются от шарлатанов и лжепророков, но когда приходит время совершить прорыв в новые области познания или поменять базовые положения и постулаты, научный мир сталкивается с мощной тормозящей силой, преодоление которой возможно только эволюционным путем постоянного и методичного разъяснения своих позиций всеми доступными способами. Цель настоящей работы в какой-то мере способствовать этому.

В качестве общеизвестного довода в пользу метода реакций указывается, что он менее чувствителен к ошибкам величин свободных энергий индивидуальных веществ, в то время как метод минимизации предъявляет более высокие, трудновыполнимые, по крайней мере сейчас, требования к внутренней согласованности входных термодинамических данных [Краинов, 1993; Nordstrom et al., 1993].

На самом же деле рассогласование в пределах стандартных погрешностей изобарно-изотермических потенциалов образования индивидуальных веществ не отражается на точности расчета равновесного состава методом минимизации. Никакого мифического преимущества в данном случае у метода реакций нет. Используя алгоритм выпуклого программирования, мы на каждой итерации можем вычислять химические потенциалы независимых компонентов как двойственные решения. В вычислительном алгоритме метода внутренних точек, например, система итерационных уравнений формируется подобно системе уравнений взвешенного метода наименьших квадратов [Детковская и др., 1988]. Такая структура итерационных уравнений обеспечивает сглаживание ошибок химических потенциалов независимых компонентов системы, по которым вычисляются мольные количества зависимых компонентов. Следует отметить, что если мольные количества отдельных зависимых компонентов по ходу вычислений могут изменяться в пределах десяти и более порядков, то химические потенциалы независимых компонентов как интенсивные факторы состояния системы уже на первых итерациях выходят на оценки, близкие к оптимальным, изменяясь затем по итерационной траектории в небольших пределах относительно величин, полученных на второй-третьей итерациях. Кроме того, химические потенциалы независимых компонентов – соизмеримые между собой величины безотносительно к типу решаемых задач, т. е. обладают естественной нормировкой. Благодаря этому алгоритм минимизации приобретает исключительную надежность, устойчивость и плавность хода. Увеличение размерности системы повышает устойчивость решений к ошибкам отдельных входных термодинамических данных и их естественной, неустранимой до конца рассогласованности в допустимых пределах экспериментальных погрешностей. Поэтому вопреки высказываемым мнениям метод минимизации не предъявляет каких-либо дополнительных, экстраординарных требований к уровню согласованности термодинамических данных и к их погрешностям по сравнению с методом констант равновесий. Результаты двух методов будут полностью совпадать, если рассчитывается равновесный состав в специально сформированных тестовых системах с термодинамическими данными индивидуальных веществ (в методе минимизации), согласованных с константами равновесия (в методе реакций) на уровне точности, гарантируемой существующими базами

термодинамических данных [Stull et al., 1969; Reid et al., 1977; Chase et al., 1985; Berman, 1988; Johnson et al., 1992; Holland, Powell, 1998]. Но надо отдавать себе отчет в том, что в таких сравнительных экспериментах постановка задач в формулировке выпуклого программирования должна подвергаться принудительному упрощению. По необходимости мы должны пожертвовать полнотой модели, чтобы соблюсти паритетные условия сопоставления и подогнать постановку в формулировке выпуклого программирования к постановке по реакциям.

Можно предположить, что появление мнения об особой “чувствительности” метода минимизации к согласованности исходных термодинамических данных объясняется неудачными попытками с его помощью рассчитать химическое равновесие в тех системах, в которые включаются свободные энергии индивидуальных веществ, имеющих аномальные величины рассогласованности по отношению ко всему остальному, внутренне согласованному набору данных. В таких случаях результаты расчетов по методу минимизации и методу реакций действительно могут существенно различаться. В методе реакций аномальная рассогласованность нескольких веществ в рамках всей совокупности исходных констант равновесия может не проявиться, если рассогласованные соединения связаны между собой реакциями, в которых одна и та же величина ошибки гасится алгебраическим суммированием свободных энергий несогласованных соединений, участвующих слева и справа в стехиометрических уравнениях реакций. Но даже успешный обход проблемы не есть ее окончательное решение. Грубые ошибки термодинамического рассогласования исходных данных остаются необнаруженными, порождая новые ошибки и противоречия в последующих расчетах. Подобного маскирующего уравнивания не происходит, когда расчет химического равновесия производится методом выпуклого программирования. В этой постановке независимые компоненты пронизывают все зависимые компоненты, содержащие их, кроме того, они связаны между собой системой итерационных уравнений. На каждой итерации ее решением являются химические потенциалы независимых компонентов. Значения последних определяются изобарно-изотермическими потенциалами всех зависимых компонентов системы, и их аномальная рассогласованность отражается в полученных величинах химических потенциалов независимых компонентов. А по ним вычисляются мольные количества зависимых компонентов. Резко отличные от других результаты решения указывают на ошибочность входных термодинамических данных. Их можно скорректировать с помощью химических потенциалов независимых компонентов – двойственных решений задачи выпуклого программирования – на специально подобранных модельных системах. В таких случаях метод минимизации не просто использует уже готовую термодинамическую информацию, но выступает в качестве независимого и самостоятельного инструмента ее проверки на согласованность. Причем проверка и досогласование могут выполняться не только на специально сформированных моделях, но и параллельно и одновременно с решением конкретных научных и прикладных задач. Наглядный и практически важный пример выявления и исправления аномальной рассогласованности проде-

монстрирован в работах [Карпов, 1981; Карпов и др., 1996], где установлена недопустимая несогласованность стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования из термодинамически простых веществ иона NO_3^- и нейтрального комплекса HNO_3 в водном растворе с другими азотсодержащими компонентами в системе “дождевая вода-воздух”. К сожалению, до сих пор ошибка в значениях стандартного изобарно-изотермического потенциала образования из термодинамически простых веществ компонентов водного раствора NO_3^- и HNO_3 беспрепятственно “гуляет” по базам термодинамических данных, включая SUPCRT 92 [Johnson et al., 1992].

Проблема задания достоверной исходной термодинамической информации становится исключительно важной и актуальной задачей в современных методах физико-химического моделирования природных и технологических процессов. Часто в модели приходится включать данные, взятые из разных источников, или дополнительно рассчитывать недостающие характеристики тех или иных компонентов, и тогда именно от хорошей согласованности данных зависит правильное поведение модели и точность полученных результатов.

Использование условно детерминированной исходной информации предполагает и детерминированность получаемых решений. В моделях с хорошо согласованными термодинамическими данными, а также в простых (“лабораторных”, учебных, иллюстративных) задачах, когда заранее известно, что небольшие вариации термодинамических характеристик не приведут к неприемлемому искажению искомых параметров, предположение об условной детерминированности входных данных является оправданным допущением. Однако в общем случае никуда не уйти от вопросов, связанных с отсутствием независимого способа верификации полученных результатов внутренними средствами самой модели, а также проблемы преувеличения или, наоборот, преуменьшения точности моделирования. Разработка методов термодинамического моделирования в условиях неопределенности входной информации, основанная на теории принятия решений, представляет новый подход в решении этой проблемы [Карпов и др., 1999; Chudnenko et al., 2004].

Игнорирование неоднозначного характера вводимой информации всегда связано с риском появления ошибочных результатов и, следовательно, геохимических выводов. Учет неопределенности особенно необходим в тех моделях, оценку достоверности которых практически невозможно осуществить с помощью опорных экспериментальных определений или из-за их полного отсутствия, или из-за несопоставимости условий и ограничений в эксперименте и модели. Кроме того, существуют задачи, решение которых экспериментальным путем невозможно в принципе. Не всегда удается найти способы хотя бы качественного сопоставления результатов моделирования с непосредственными геологическими наблюдениями.

Несомненно, наиболее интересно в научном плане прогностическое термодинамическое моделирование, которое не только подтверждает или уточняет уже известное, а своими результатами расширяет и экстраполи-

рует наше знание в область неведомого. Такие проблемные исследования с помощью термодинамического моделирования более всего нуждаются в постоянном самоконтроле на достоверность.

Независимую идентификацию уровня доказательности результатов моделирования может обеспечить формирование моделей, которое объективно учитывает интервальный разброс входных и выходных данных. Разработка методов термодинамического моделирования с входными данными, для которых известны лишь диапазоны их возможных значений, позволит ставить и решать задачи, которые раньше в детерминированной постановке не решались из-за того, что первоначальное намерение было затем парализовано слишком пессимистическим предположением о невозможности получения надежных результатов. В таких априори “отложенных” задачах моделирование с учетом неопределенности может дать объективное заключение о робастности решений и целесообразности дальнейших исследований. В некотором смысле изучение неопределенности на выходе в зависимости от неопределенности на входе – это диагностика термодинамических моделей на их достоверность. Если, несмотря на значительные погрешности входных данных, разброс решений оказался статистически небольшим, то геохимические выводы и следствия из термодинамических моделей, даже принимая во внимание приблизительность задаваемых параметров, могут быть сделаны с удовлетворительной степенью надежности. В других случаях интерпретация решений может быть проведена с той мерой обоснованности, которая объективно следует из существующего уровня неопределенности полученных решений. Вместо единственного решения мы вынуждены рассматривать совокупность оптимальных решений. Предпочтительное решение в этом случае понимается не как безусловно лучшее, а как лучшее в некотором смысле (например, в среднем или с точки зрения дополнительных критериальных требований). Поэтому в задачах со значительным рассеиванием результатов термодинамического моделирования приходится рассматривать уже не как средство принятия окончательного вывода, а как способ выявления и оценки возможных вариантов решений и выбора среди них наиболее предпочтительных по разработанным процедурам принятия решений в условиях неопределенностей. Совсем необязательно, что большая погрешность входных данных приведет к недопустимой неопределенности результатов или, наоборот, малые ошибки не повлияют на неустойчивость моделей. Но в любом случае убедительное заключение можно сделать только апостериори, т. е. после проведения специального анализа результатов, полученных моделированием с недетерминированным заданием исходной информации.

1.3. Вычислительные алгоритмы минимизации

Переход от теоретических конструкций и построений в прикладную область разработки надежных программных средств напрямую связан с созданием безотказного алгоритма численной минимизации термодинамических потенциалов многокомпонентных, многофазовых и многоагрегатных систем. Такого алгоритма, который по своей эффективности мог бы

соответствовать потенциальным возможностям метода минимизации в формулировке выпуклого программирования: учитывать все разнообразие эволюционного изменения геохимической системы в одной задаче с резко сменяющимися условиями – от магматической камеры до взаимодействия гидротермальных растворов с морской водой и атмосферой; решать задачи с наложением односторонних и/или двусторонних ограничений на часть или на все зависимые компоненты без увеличения размерности системы итерационных уравнений, равной числу независимых компонентов; без “дребезга” и сбоев выходить на минимальные решения в системах с сильным отклонением от идеальности; кроме прямого решения, мольных количеств зависимых компонентов, выдавать двойственные решения – химические потенциалы независимых компонентов; иметь полную идентификацию выхода на глобальный минимум по критерию выполнения необходимых и достаточных условий Куна–Таккера.

В то же время во многих зарубежных работах были опубликованы алгоритмы, приложимые к сравнительно ограниченному классу задач, или алгоритмы, в которых все перечисленные выше требования в полной мере не удовлетворяются [Harvie, Weare, 1980; Capitani, Brown, 1987; Ghiorso, 1987; Harvie et al., 1987].

Большинство вычислительных алгоритмов используют схему минимизации свободной энергии, предложенную в пионерной статье У.В. Уайта, С.М. Джонсона и Г.В. Данцига [White et al., 1958]. Далее эта численная схема будет обозначаться как WJD. Она была расширена, модернизирована и проверена во многих геохимических и химических приложениях [Boynton, 1960; Dorn, 1960; Heald, Naughton, 1962; Levine, 1962; Oliver et al., 1962; Raju, Krishnaswami, 1966; Shimazu, 1967; White, 1967; Eriksson, 1971, 1974; Harvie et al., 1987; Eriksson, Hack, 1990; Bloom et al., 1992; Shi et al., 1993]. В более ранних версиях ПК “Селектор” (написанных в 1974–1990 гг.) в минимизации энергии Гиббса также была использована схема WJD [Карпов, 1981]. Однако выбор в качестве вычислительного алгоритма схемы WJD нельзя назвать удачным. Наш продолжительный опыт использования схемы WJD и ее модификаций показал, что она страдает целым рядом принципиальных недостатков, органически присущих этому классу методов численной минимизации, адаптированных к задачам химического равновесия.

1. Число фаз в начальном приближении не может превышать число независимых компонентов. В принципе, это ограничение WJD подобно тому, которое свойственно программам расчета стехиометрических реакций, использующих метод Ньютона–Рафсона. Поэтому обеспечение сходимости алгоритма WJD в одном цикле “начальное приближение–минимизация свободной энергии–проверка условий сходимости” связано с необходимостью определения в начальном приближении набора фаз, которые могут находиться в равновесном состоянии. Это не всегда можно сделать, особенно в больших системах со значительным набором возможных фаз. В таких случаях (в большинстве практических задач) схема WJD должна сходиться к равновесному решению за несколько циклов. В конце каждого цикла должны быть проверены условия Куна–Таккера и введены необходимые

фазы при условии, что общее количество фаз не превышает число независимых компонентов. Несогласованность входных термодинамических данных может привести к бесконечному циклу в процессе вставки и исключения фаз.

2. Структура итерационных уравнений WJD очень чувствительна к устранению фазы на итерации. Выполнение этой операции может привести к значительному изменению вычисленных значений множителей Лагранжа, и возмущающее воздействие в некоторых случаях может быть настолько сильным, что пересчитанное значение расчетной величины станет непригодным для последующей итерации.

3. Текущие величины двойственных решений, рассчитанные во время итерационного процесса, отличаются от химических потенциалов независимых компонентов добавлением ненулевых значений “фазовых потенциалов”. В точке минимума, где эти добавки обращаются в нуль, такое совпадение теоретически гарантировано. Но на практике оказывается в некоторых случаях не достижимо.

4. Число неизвестных переменных на любой итерации равно сумме количества независимых компонентов и количества ненулевых фаз. Это замедляет сходимость алгоритма WJD (время вычислений приблизительно пропорционально квадрату числа неизвестных).

5. Одно- и двусторонние кинетические ограничения на количества зависимых компонентов могут быть наложены в схеме WJD только за счет увеличения числа уравнений в системе баланса масс с соответствующим увеличением размерности системы итерационных уравнений. Каждое одностороннее ограничение добавляет одно уравнение, каждое двустороннее ограничение – два уравнения.

Изучение массообмена в геохимии и петрологии обычно сопровождается многовариантными расчетами равновесных состояний в мультиагрегированных системах. В одной серии расчетов температуры, давления, объема, валовые, фазовые и агрегированные составы химической модели могут изменяться в весьма широком диапазоне.

Успешная программа моделирования должна включать компактный и надежный вычислительный модуль, позволяющий производить расчет нескольких сотен равновесных состояний в рамках одной задачи. Алгоритм WJD фактически не удовлетворяет таким требованиям.

Таким образом, перед нами стояла задача найти более удобный и надежный нелинейный алгоритм минимизации. Выбор был сделан в пользу метода внутренних точек (сокращенно МВТ), предложенного И.И. Дикиным и В.И. Зоркальцевым [1980], который был адаптирован нами к решению задач химического равновесия [Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997]. Данный метод наилучшим образом удовлетворяет указанным выше требованиям, предъявляемым к алгоритмам минимизации свободной энергии. Отличительная особенность МВТ – замена многих одно- и двусторонних ограничений на мольные количества зависимых компонентов на одно дополнительное ограничение. Важно, что это ограничение не увеличивает размерность системы итерационных уравнений, которая остается, как и в задачах без дополнительных ограничений, равной числу независимых ком-

понентов системы, или, точнее, числу независимых балансовых ограничений. Другая отличительная особенность МВТ заключается в том, что последовательное приближение к решению осуществляется не по прямым (мольные количества зависимых компонентов), а по двойственным переменным. В задачах химического равновесия это химические потенциалы независимых компонентов, или, как указано выше, независимых балансовых ограничений. Структура итерационных уравнений формируется подобно системе уравнений взвешенного метода наименьших квадратов (в качестве весов выступают мольные количества независимых компонентов или величины их отклонений от верхних и нижних ограничений). Благодаря этому итерационный процесс приобретает устойчивость и плавность хода, не возникает проблем с вырождением, сглаживаются неустраняемые погрешности входных термодинамических данных. Расширение исходного списка фаз и зависимых компонентов только повышает надежность определения химических потенциалов независимых компонентов. Опыт показывает, что последовательность шагов по химическим потенциалам независимых компонентов сходится к решению значительно быстрее, чем последовательность по прямым переменным – мольным количествам зависимых компонентов.

МВТ снабжен специальной подпрограммой, обеспечивающей автоматический выбор такого допустимого начального приближения, в котором все зависимые компоненты системы имеют ненулевые значения мольных количеств. По ходу вычислительного процесса в систему итерационных уравнений – ядро алгоритма МВТ – включаются все зависимые компоненты, мольные количества которых превышают заданное пороговое значение (достаточно 10^{-18} моль). Если возникает необходимость (например, в расчетах парциальных давлений газовых компонентов, физически отсутствующих в газовой фазе), то временно исключенные по ходу итераций зависимые компоненты с запороговым содержанием восстанавливаются в равновесной фазе на выходе по двойственным решениям – химическим потенциалам независимых компонентов. “Дребезг” функции свободной энергии системы по вычислительной траектории, обусловленный сильной неидеальностью растворов системы, ликвидируется специальной процедурой демпфирования – коррекцией длины шага по направлению, задаваемому величинами изменения коэффициентов активности (фугитивности) зависимых компонентов в пределах от предыдущей до последующей итерации. Как правило, МВТ сходится к минимальному решению за один макроцикл “допустимое начальное приближение–итерационная траектория–равновесное решение”. Только в тех случаях, когда входные термодинамические данные модели “перекошены”, т. е. обладают недостаточной внутренней согласованностью, окончательное решение алгоритма МВТ достигается за два-три цикла с идентификацией “перекосов” на выходе с тем, чтобы можно было внести исправления во входные данные модели.

“Стандартный” алгоритм МВТ, который использовался в предыдущих версиях ПК “Селектор”, позволял получать решения в системах с общей массой 100–1000 г с точностью по балансу масс 10^{-8} – 10^{-10} моль. Такая точность была достаточной при решении многих геохимических задач. Но

практика использования “Селектора” в течение последних 5–10 лет показала, что существует широкий класс задач, в которых содержание некоторых независимых компонентов необходимо удерживать на уровне 10^{-15} – 10^{-16} моль в системах с массой 100–1000 г, а точность по балансу масс должна быть порядка 10^{-17} – 10^{-18} моль. Это модели с динамическим режимом разбавления, модели с участием редкоземельных элементов и радионуклидов, модели адсорбции и десорбции, триггерные системы на геохимических барьерах. Решением этой проблемы стал разработанный нами сверхточный алгоритм MBT [Chudnenko et al., 2002], реализованный путем добавления к стандартному алгоритму (MBT-1) дополнительной вычислительной схемы (MBT-2). Решение MBT-1 берется в качестве начального приближения для MBT-2 с автоматическим увеличением точности по балансу масс до 10^{-17} – 10^{-18} моль для всех независимых компонентов системы. Такая схема увеличивает число итераций по сравнению с MBT-1 не более чем на 15 итераций. С помощью сверхточного MBT, как показали наши многочисленные вычислительные эксперименты, можно с высокой точностью исследовать даже наиболее трудные геохимические модели, в которых содержание отдельных независимых компонентов находится “в пренебрежимо малых количествах”, но именно этими пренебрежимо малыми количествами по условиям решаемой задачи пренебречь нельзя. В настоящее время модуль со сверхточным алгоритмом MBT прошел полную проверку, тестирование с экспериментальным испытанием на геохимических моделях. Он встроен в ПК “Селектор” под Windows и может использоваться в моделировании в режиме сверхточных вычислений.

Многолетняя эксплуатация MBT, реализованного в программном комплексе “Селектор”, показала его исключительную надежность и стабильность. У нас есть все основания рассматривать MBT в качестве серийного вычислительного мотора, гарантирующего высокопродуктивную, эффективную и надежную работу программных комплексов, реализующих принцип минимизации термодинамических потенциалов.

1.4. Программное обеспечение

Среди существующих программных средств моделирования физико-химических процессов в геохимических системах методами минимизации преобладают программные продукты с весьма ограниченными функциональными возможностями. Понятно, что несовершенство компьютерных программ, реализующих методы минимизации, прежде всего яркое отражение несовершенства используемых вычислительных алгоритмов, о чем сказано выше. Создание программного обеспечения – кропотливая трудоемкая работа, от которой зависит и качество программного продукта.

Несмотря на объявляемую универсальность, судя по опубликованным примерам, программы на основе принципа минимизации составляются под определенные, специализированные типы задач. Это задачи расчета равновесия в высококонцентрированных солевых системах [Harvie, Weare, 1980; Harvie et al., 1987], задачи в системах “газ–минералы” [Eriksson, 1971, 1974; Eriksson, Rozen, 1973; Harvie, Weare, 1980; Ghiorso, 1985;

Capitani, Brown, 1987; Harvie et al., 1987] и “газ–силикатный расплав–минералы” [Ghiorso, 1987]. В большинстве случаев проблемной является закритическая область с использованием термодинамических данных в системе SUPCRT-92 [Johnson et al., 1992], позволяющая выйти на качественно новый уровень изучения гидротермальных, пегматитовых, метаморфических и магматических систем – моделирование процессов взаимодействия “водный флюид–породы” в зависимости от изменения температуры и давления в области до 1000 °C и 5000 бар.

Только относительно недавно появились сообщения о применении методов минимизации в расчетах полного и метастабильного равновесия в системах типа “водный раствор–газовая смесь–жидкие углеводороды–минералы” [Карпов и др., 1998; Зубков, 2005]. Подобные системы представляют большой научный и практический интерес в нефтегазовой геохимии и гидрогеохимии подземных вод.

Как можно заключить из публикаций, программы минимизации (за исключением работ М. Гиорсо [Ghiorso, 1987; Ghiorso, Sack, 1995]) рассчитаны на изучение главным образом изобарно-изотермических систем. Между тем многие минеральные системы в реальной природной обстановке подчинены условиям существования, равновесие которых определяется минимизацией термодинамических потенциалов с иными (помимо известного исходного состава), чем у свободной энергии Гиббса, наборами независимых параметров состояния [Коржинский, 1957]: температура и объем – потенциал Гельмгольца; энтальпия и давление или внутренняя энергия и объем – энтропия (со знаком “минус”, поскольку мы говорим о минимизации); энтропия и объем – внутренняя энергия; энтропия и давление – энтальпия; термодинамические потенциалы открытых систем; термодинамические потенциалы взаимодействующих сопряженных систем.

Большая часть зарубежных пакетов программ, реализующих методы минимизации термодинамических потенциалов и ориентированных на широкий круг задач геохимии и петрологии [Bloom et al., 1992; Shi et al., 1993], в качестве вычислительного алгоритма используют схему WJD, описанную выше. Но в настоящее время схема WJD исполнила свою историческую роль и исчерпала себя. Ее дальнейшая эксплуатация бесперспективна как с точки зрения массового серийного использования, так и в качестве вычислительного модуля компьютерных программ широкого применения.

Нередко в задачах химического равновесия возникает необходимость введения дополнительных условий на возможные изменения мольных или других количеств веществ в системе. Таким путем можно, в частности, учесть эмпирическую информацию о кинетических особенностях происходящих в системе процессов или зафиксировать обязательное сохранение в решении метастабильного состояния отдельных зависимых компонентов, фаз и подсистем изучаемой системы. Самый простой способ введения дополнительных условий – наложение односторонних и/или двусторонних ограничений (снизу и/или сверху) на мольные количества части либо всех зависимых компонентов системы. Насколько нам известно, практически

во всех опубликованных сообщениях о компьютерных программах, использующих метод минимизации, такая элементарная, но крайне необходимая операция не предусматривается.

Еще одно обязательное требование, которое должно выполняться в программах минимизации, подразумевает возможность изучения эволюции геохимических систем на основе принципов частичного и локального равновесия в зависимости от изменения независимых факторов состояния и с учетом координаты относительного или реального времени в моделях различных типов реакторов [Гричук и др., 1985; Кулик и др., 1992; Чудненко и др., 1999; Борисов, 2000]. Плодотворность подхода, совмещающего две функциональные подсистемы единого процесса, кинетику и термодинамику, находит все больше и больше сторонников в различных областях приложения физикохимии. Такая тенденция вполне закономерна. Сопряжение кинетики и термодинамики позволяет в полной мере использовать преимущества кинетического и термодинамического отображения сложных процессов и в то же время преодолеть их отдельные недостатки. Особое преимущество такого подхода может быть получено с помощью соответствующих программно-информационных средств, ориентированных на использование компьютерной технологии имитации и моделирования, опирающихся на методы минимизации термодинамических потенциалов. С помощью такого динамического блока моделируются физико-химические процессы в совокупности взаимодействующих между собой систем – резервуаров (в мегасистемах). Системы в мегасистеме связаны прямыми и обратными (рециркуляционными) потоками вещества и энергии. Эволюция мегасистемы управляется внешними факторами состояния окружающей среды – входными потоками вещества и/или энергии и их стоками. В мегасистеме, изолированной от внешнего воздействия, стабильное состояние устанавливается самопроизвольно (согласно второму началу термодинамики).

В известных нам моделях резервуарной динамики с использованием метода констант равновесия физико-химическая эволюция описывается фиксированным набором химических реакций, т. е. рассматривается изначально определенный сценарий протекания процесса, как бы втиснутый в заранее заданный список стехиометрических уравнений реакции. Это очень серьезное ограничение.

Оптимальный путь эволюции мегасистемы не может быть с полной определенностью предвосхищен. Физико-химическая магистраль развития устанавливается по ходу самого процесса. Во временном интервале функционирования мегасистемы могут осуществляться те реакции, механизм которых не был известен. Более того, неизвестно – будет иметь место эта реакция или другая. Пропуск какой-либо реакции или неправильное, ошибочное ее предугадывание могут свести на нет все построение, весь первоначально заданный сценарий. К тому же, в методе констант расчеты химических превращений проводятся в системах, в которых уже известны те фазы, которые будут в равновесии. Но в геохимических моделях следует определить равновесие (или частичное равновесие) в мультисистемах,

т. е. в таких системах, в которых список фаз, потенциально возможных в равновесии, превышает (в десятки раз) число независимых компонентов. Какие же фазы и составляющие их зависимые компоненты будут находиться в равновесии на данном шаге динамического процесса, как раз и требуется определить. Все это приводит к тому, что в методе констант в полной мере не принимаются во внимание обратные связи между локально временным равновесием и обменными потоками между резервуарами, а сами потоки не индивидуализируются по фазовому и компонентному составу.

Невозможно заранее включать в программу готовые варианты сценариев резервуарной динамики. В каждой формируемой модели есть свои отличительные особенности, которые невозможно учесть в списке типовых сценариев эволюции мегасистемы. Поэтому структура модели мегасистемы и процедуры их функционирования должны конструироваться путем комбинирования небольшого числа директивных параметров в унифицированном реестре входных данных, предоставляя пользователю широкий круг заранее не запрограммированных возможностей в формулировании разнообразных вариантов агрегирования систем в мегасистемы и сценариев их физико-химической эволюции.

Следует отметить еще одно обязательное качество программ на основе минимизации. Речь идет об изменении в эволюционном процессе размерности системы по числу независимых компонентов. Одни компоненты могут исчезнуть (испариться, выпасть в осадок), другие, наоборот, появиться (подток раствора, смещение). Поэтому по ходу эволюции, переходя от одного варианта к другому, программа должна обладать “дыханием” – автоматически адаптироваться к перестройке управляющих параметров и числовых массивов.

Таким образом, в большинстве существующих программ не отражено в должной мере одно из решающих преимуществ метода минимизации – его действительная универсальность: одна и та же стандартная вычислительная схема минимизации без каких-либо изменений и переделок используется независимо от того, в каких многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных системах и мегасистемах осуществляется поиск полного, условного или метастабильного равновесия, и независимо от того, какой термодинамический потенциал минимизируется. Причем эта присущая методу универсальность не влечет за собой усложнения и увеличения объема формирующих и вычислительных модулей рабочей программы.

Все перечисленные выше требования к универсальным программным средствам в области моделирования физико-химических процессов методами минимизации термодинамических потенциалов мы постарались реализовать в программном комплексе “Селектор”. По сравнению с первыми версиями “Селектора”, эксплуатация которых началась в 1970–1980-х гг., он представляет принципиально новый программный продукт модульной конфигурации. В нем последовательно воплощен принцип разумной универсальности, о котором сказано выше. Вычислительный модуль работает по алгоритму MBT. В течение 20 лет программный комплекс на основе

МВТ прошел тщательную экспериментальную и эксплуатационную проверку на самых различных типах геохимических и негеохимических задач. С помощью ПК “Селектор” можно ставить большое количество задач, связанных с изучением физико-химических процессов в геохимии, петрологии и других областях приложения компьютерного моделирования термодинамических систем. “Селектор” снабжен расширенной системой баз термодинамических данных со встроенной подпрограммой их управления. Программный комплекс обеспечивает минимизацию основных термодинамических функций: потенциалов Гиббса и Гельмгольца; отрицательной энтропии в изохорических (взрыв, детонация) и изобарических (горение, нагревание, остывание) условиях. Гибкий модуль формирования моделей мегасистем позволяет ставить и решать задачи, связанные с исследованиями физико-химической эволюции взаимодействующей совокупности резервуаров по координате времени.

1.5. Геохимические приложения

С помощью ПК “Селектор” поставлено и решено большое количество задач в различных областях применения химической термодинамики в геохимии, петрологии, технологических приложениях. Отметим лишь некоторые основные результаты, получение которых стало возможным главным образом потому, что в руках исследователей был такой мощный инструмент физико-химического моделирования, как ПК “Селектор”. Это модели изменения атмосферы в докембрии [Дроздовская, 1990]; гипергенных процессов рудообразования [Кашик, Карпов, 1978]; процессов, протекающих в латеритных корах выветривания [Копейкин, 1988]; минералообразования в высокотемпературных флюидных системах [Третьяков, 1990; Павлов, 1992]; расчет тепловых балансов геохимических процессов [Чудненко, Карпов, 1990a]; образования железомарганцевых конкреций на дне морей и океанов [Грамм-Осипов, 1991]; обоснования термодинамической устойчивости углеводородов в земной коре и верхней мантии [Карпов и др., 1998; Зубков и др., 2000; Зубков, 2005]; осадкообразования в Балтийском море [Kulik et al., 2000]; образования эпитеpmальных золоторудных месторождений северо-востока России [Карпов и др., 2001a; Кравцова и др., 2003]; почвообразования [Шоба и др., 1992; Шоба, Карпов, 2004]; экологических задач Кольского Севера [Чудненко и др., 1999; Мазухина, Сандимиров, 2005]; взаимодействия подземных вод с горными породами в зоне гипергенеза [Дутова, 2004]; изучения диспропорционирования и фракционирования углерода в природных водах [Павлов и др., 2008]; развития надастеносферных флюидных систем [Шарапов, 2005]; геокатализ [Шарапов и др., 2007]; геотермобарометрия [Карпов, Чудненко, 2002; Чудненко и др., 2007]; моделирование минеральных ассоциаций в метаморфических породах [Авченко и др., 2009].

Имеется богатый опыт использования ПК “Селектор” при проведении инженерных и технологических работ, а также в учебных программах высших образовательных заведений.

2.1. Минимизация шести термодинамических потенциалов в геохимических системах

В условиях гипергенных, гидротермальных, метаморфических и магматических процессов температура T и давление P достаточно часто могут рассматриваться как независимые факторы состояния. Химическое взаимодействие вещества в таких системах может быть смоделировано путем минимизации энергии Гиббса $G(T, P)$.

Энергия Гельмгольца $A(T, V)$ должна быть минимизирована, когда вместо давления фактором состояния является объем системы V . Это случаи протекания процессов изохорного метасоматизма [Коржинский, 1957], таких как нагревание в автоклаве или охлаждение газа, водного раствора, углеводородной жидкости или магматического расплава в закрытом объеме стенок горной породы.

Давление в магматических расплавах может также определяться внешними условиями, хотя температура зависит от энтропии или энтальпии магмы и путей ее кристаллизации. Поэтому, согласно Д.С. Коржинскому [1957], магматические системы в зависимости от условий их существования могут контролироваться объемом и энтропией S или давлением и энтальпией H как факторами состояния. Возможные тенденции температурного изменения в горной породе, вызванные ее изоэнтальпийным или изоэнтропическим поднятием из глубинной области до поверхности, такие как тепловые эффекты ударной компрессии и декомпрессии, качественно рассмотрены в работе [Waldbaum, 1971].

М. Гиорсоу [Ghiorso, 1987] сформулировал задачи минимизации энергии Гельмгольца и отрицательной энтропии в изобарных условиях. На этой основе М. Гиорсоу и И. Кармайкл [Ghiorso, Carmichael, 1987] изучали “пилообразные” изменения давления в изохорном процессе кристаллизации толеитового оливина при регулярном изменении температуры и состава системы на пути изоэнтальпийной ассимиляции пелитовой горной породы базальтовой магмой.

Позже в дополнение к изобарно-изотермическому, изохорно-изотермическому и изобарно-изоэнтальпическому потенциалам М. Гиорсоу и Р. Сак [Ghiorso, Sack, 1995] в пакете программ MELTS осуществили возможность моделирования магматических процессов в изобарно-изоэнтропических условиях.

Другим приложением изобарно-изоэнтропических и изохорно-изоэнтропических потенциалов может быть моделирование изменений в компо-

нентном составе, температуре и давлении газовых плюмов, покидающих вулканический очаг. Например, скорость газового плюма, улетающего из кратера Везувия в апреле 1906 г. была оценена в 500 м/с. Мощнейшее извержение из кратера шириной приблизительно 500 м происходило в течение 18 ч, высота газового факела достигала 13 000 м [Ритман, 1964]. Это типично для естественного изоэнтропического процесса, подобного изоэнтропическому расширению газа в технических системах [Oliver et al., 1962; Zeleznik, Gordon, 1968], и для восходящих или нисходящих воздушных потоков в горах (в частности, формирование сухих теплых ветров в долинах (“фен”)).

Если необходимо определить температуру и состав газового потока при заданных давлении и энтропии, должен быть минимизирован изобарно-изоэнтропический потенциал; если объем и энтропия системы известны, а температуру и давление газового факела необходимо рассчитать, то минимизируется изохорно-изоэнтропический потенциал.

При изучении изоэнтропических процессов часто требуется предсказать условия в конечной стадии процесса в зависимости от известных условий в его начале. Например, известны давление и температура или давление и объем в начале и необходимо определить температуру или объем, соответствующий назначенному давлению в конце процесса.

Наконец, чтобы оценить температуру, давление и компонентный состав взрывчатого вещества геохимических процессов, мы должны минимизировать отрицательную энтропию с заданными объемом и внутренней энергией системы. Взрывчатые процессы нередки в технологических системах, а также не относятся к экзотическим природным явлениям. Они свойственны вулканическим извержениям, формированию кимберлитовых трубок, падению метеоритов и болидов. Имеются доказательства, что некоторые сейсмические процессы сопровождаются взрывами, когда быстрый подъем глубинных масс приводит к образованию каналов, проникающих через литосферу. Мгновенное перемещение метастабильного плюма в стабильное состояние ведет к взрыву или детонации.

2.1.1. Основные определения

Приведем список из шести канонических термодинамических потенциалов:

- 1) $G(T, P)$ – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал);
- 2) $A(T, V)$ – энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал);
- 3) $-S(H, P)$ – отрицательная энтропия в изобарных условиях и при заданной энтальпии;
- 4) $-S(U, V)$ – отрицательная энтропия в изохорных условиях и при заданной внутренней энергии;
- 5) $U(S, V)$ – внутренняя энергия в изохорных условиях (изохорно-изоэнтропический потенциал);
- 6) $H(S, P)$ – энтальпия (изобарно-изоэнтропический потенциал).

С целью унификации мы будем минимизировать каждый из этих шести потенциалов на наборе его балансовых ограничений. Следовательно, максимизация энтропии замещается минимизацией отрицательной энтро-

пии, достигнутой инверсией знака. Независимые коэффициенты состояния в круглых скобках: T – температура, P – давление, V – объем, S – энтропия, H – энтальпия, U – внутренняя энергия. Кроме того, вектор b , составленный из количества молей независимых компонентов, рассматривается как независимый фактор состояния для каждого потенциала. Для упрощения термодинамические потенциалы запишем в виде

$$G = G(T, P), A = A(T, V), S_p = -S(H, P), \\ S_v = -S(U, V), U = U(S, V), H = H(S, P).$$

Среди этих шести потенциалов, мы выделяем изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) как базовый термодинамический потенциал, на основе которого построены алгоритмы минимизации пяти других как функций G и термодинамических параметров, включая независимые факторы состояния.

Представление формализованного образа термодинамических моделей основывается на аппарате теоретико-множественных обозначений. Общий принцип построения системы теоретико-множественного представления физико-химических моделей впервые предложен И.К. Карповым [1981]. Компактное и точное описание детальной физико-химической структуры многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных термодинамических систем достигается путем введения строгой системы множеств и подмножеств, определяющих свойства математических объектов. Язык теоретико-множественных обозначений позволяет формализовать запись задач химического равновесия различного типа и делает конструирование алгоритмов их решения доступным и прозрачным.

В настоящей монографии используется расширенная система обозначений для уравнений химического равновесия, первоначально введенная в классической работе [White et al., 1958]. Авторы использовали очень удобную синтетическую форму уравнений, принятую в математическом программировании, и совместили ее с обозначениями работ С. Бринкли [Brinkley, 1946, 1947] в применении к задачам расчета химического равновесия. Был учтен также успешный опыт использования математической символики, предложенной в работе [Пригожин, Дефэй, 1966]. Наиболее важной особенностью системы обозначений, производных от принятых в [White et al., 1958], является ясное, в соответствии с математической традицией, разграничение входных (или данных) и выходных (или производных) переменных. Искомые параметры обозначаются последними буквами латинского алфавита. Остальные латинские буквы и буквы греческого алфавита обозначают исходные параметры задачи, постоянные, коэффициенты и индексы.

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 [1966]. При этом важно знать, что, используя выпуклое программирование как математическое средство реше-

ния задач химического равновесия, мы должны приводить эмпирические термодинамические характеристики индивидуальных веществ с различными системами сравнения к единому отсчетному состоянию [Карпов, 1981].

В нашем дальнейшем изложении строго выдерживается четкое гиббсовское разделение компонентов на независимые и зависимые [Гиббс, 1950]. Вместо слов “зависимый компонент” будем использовать “компонент”. Но независимый компонент всегда “независимый компонент”. Определения зависимых и независимых компонентов применительно к задачам химического равновесия и правила их выбора приведены во многих публикациях (например, [Карпов, 1981; Kandiner, Brinkley, 1950; Shapiro, Shapley, 1965; Zeleznik, Gordon, 1968; Harvie et al., 1987]). Напомним только, что стехиометрически полностью совпадающие компоненты в разных фазах – термодинамически различные компоненты.

Таким образом, *независимые компоненты* образуют стехиометрический базис системы. Обычно в качестве независимых компонентов выступают химические элементы и заряд, но в общем случае это могут быть окислы, простые вещества или более сложные ингредиенты. *Зависимые компоненты* — это любые соединения, входящие в состав фаз, потенциально возможных в равновесии и состоящие из независимых компонентов. Поэтому основным критерием задания множества независимых компонентов является возможность отображения на этом множестве всех зависимых компонентов системы. Количества независимых компонентов (мольные или массовые) определяют химический состав системы, задаются на этапе постановки задачи и являются входными параметрами модели. Количества зависимых компонентов получаются при решении задачи минимизации термодинамического потенциала системы.

Уточним понятие системы, применяемое в методах минимизации термодинамических потенциалов. По сути, мы имеем дело с *мультисистемой* (термин, введенный в геохимию Д.С. Коржинским [1957]), т. е. системой, в которой число потенциально возможных фаз в равновесии может значительно превышать число независимых компонентов. Выбранному вектору независимых компонентов ставится в соответствие список потенциально равновесных фаз, число которых может превышать (порой во много раз) число независимых компонентов. В каждом решении ставится задача выбора тех фаз из данной потенциальной совокупности, которые характеризуют условия равновесия или стабильности для заданных значений независимых факторов состояния системы. Когда рассчитывается стабильность совокупности открытых систем (мегасистемы), задаются также дополнительные условия возможного перераспределения вещества, выделяются потенциально вполне подвижные и инертные компоненты, иначе говоря, задается термодинамическая структура сопряженных систем в рамках единой мегасистемы. Из нашего уточнения становится очевидным, что если заранее задаются в модели только те фазы, которые будут присутствовать в равновесных или стабильных состояниях, т. е. если потенциальный список фаз не превышает числа независимых компонентов, то задача выбора (“селекции”) фазового состава из потенциального списка не ставится. Это задачи расчета равновесия в обычных условиях. Их содержательный



Рис. 2.1. Соответствие множества “мультисистема” и подмножества “система”.

смысл значительно уже задач расчета равновесия в мультисистемах.

Графически такое представление можно изобразить с помощью кругов Эйлера или диаграмм Вьена, на которых действительные компоненты системы являются подмножеством множества возможных компонентов мультисистемы (рис. 2.1). Как правило, список возможных компонентов значительно шире списка дейст-

вительных компонентов, и только в предельном случае эти множества могут совпадать. Однако этот частный случай встречается достаточно редко, поскольку именно определение тех компонентов, которые присутствуют в равновесном решении, представляет одну из основных целей термодинамического моделирования.

Избегая в дальнейшем использования довольно громоздкого термина “мультисистема”, мы под словом “система” по умолчанию будем подразумевать ее расширенное толкование, определяемое термином “мультисистема”.

2.1.2. Минимизация энергии Гиббса

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.

Запишем приведенный изобарно-изотермический потенциал системы:

$$G(\mathbf{x}) = \sum_{j \in L} c_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} - \sum_{j \in S_w^0} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha}, \quad \alpha \in \Phi. \quad (2.1)$$

В (2.1) $G(\mathbf{x}) = G/(RT)$, где G – свободная энергия Гиббса системы (изобарно-изотермический потенциал); T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; $X_\alpha = \sum_{j \in l_\alpha} x_j$ – число молей зависимых компонентов в фазе α ; x_j – число молей зависимого компонента j ;

$$c_j = \begin{cases} \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j, & j \in L \setminus (S_g \cap S_w^0), \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln P, & j \in S_g, \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln 55.51, & j \in S_w^0, \end{cases} \quad (2.2)$$

где g_j – эмпирические функции, заменяющие неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов мультисистемы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню; γ_j – коэффициент активности или фугитивности компонента j (согласуется с принятой системой отсчета g_j); P – давление.

Здесь и в дальнейшем изложении наряду с обычной поиндексной записью формул и уравнений будем равноправно использовать лаконичную векторно-матричную форму записи, обеспечивающую там, где это необходимо, наглядность, обзорность, простоту и экономию места.

Систему уравнений баланса масс, в которую, если требуется, вводится уравнение электронейтральности, запишем в виде

$$Ax = b, \quad (2.3)$$

где b – $n(N)$ -мерный вектор-столбец, элемент которого b_i есть общее число молей независимого компонента i в системе; A – матрица размерности $n(N) \times n(L)$, элемент которой a_{ij} показывает число молей независимого компонента i в одном моле зависимого компонента j ; x – вектор-столбец размерности $n(L)$, элемент которого x_j есть мольное количество зависимого компонента с индексом j .

Из физических соображений мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами, поэтому

$$x \geq 0. \quad (2.4)$$

Условие (2.4) подразумевает невозможность появления такого вектора x , все элементы которого одновременно равны нулю, т. е. всегда $n(L) > 0$.

Нередко возникает необходимость введения в постановку задачи минимизации свободной энергии Гиббса дополнительных условий, ограничивающих пределы возможных изменений мольных количеств зависимых компонентов и фаз системы. С их помощью можно более точно учесть эмпирическую информацию об особенностях, протекающих в системе процессов. Наложение дополнительных ограничений позволяет ставить и решать физико-химические задачи с заранее определенной неравновесностью, что имеет важное значение в химической термодинамике природных систем. В физико-химическом смысле дополнительные условия могут выражать кинетические ограничения, заторможенные и метастабильные состояния, каталитическую селективность, удержание отдельных компонентов и фаз от распада, недосыщенность и пересыщенность растворов, фиксацию pH, управление соотношением жидкой и газообразной фазы и т. д. Поэтому в общем случае тривиальное условие неотрицательности мольных количеств зависимых компонентов – условие (2.4) заменяется системой следующих неравенств:

$$x_j \geq 0, j \in D_0, \quad \underline{x}_j \leq x_j, j \in D_1, \quad x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_2, \quad \underline{x}_j \leq x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_3. \quad (2.5)$$

Здесь $\underline{x}_j$ и $\bar{x}_j$ – заданные нижние и верхние ограничения на мольные количества j -го зависимого компонента. Естественно:

$$\underline{x}_j > 0, j \in D_1 \cup D_3, \quad \bar{x}_j > 0, j \in D_2 \cup D_3.$$

Всегда

$$L = D_0 \cup D_1 \cup D_2 \cup D_3.$$

В множество D_0 входят индексы тех зависимых компонентов, молярные количества которых ограничены только условием неотрицательности, т. е. $D_0 = L \setminus (D_1 \cup D_2 \cup D_3)$. Если $D_1 = \emptyset$, $D_2 = \emptyset$ и $D_3 = \emptyset$, то условие (2.5) переходит в простое условие неотрицательности молярных количеств зависимых компонентов – условие (2.4).

В дальнейшем изложении мы будем различать ограничения вида (2.3), относя их к *функциональным*, и ограничения вида $x \in R$, которые будем называть *прямыми* ограничениями.

2.1.2.1. Необходимые и достаточные условия минимума свободной энергии Гиббса на множестве балансовых ограничений как условие Куна–Таккера задачи выпуклого программирования

Равновесный состав системы – вектор $\hat{x}_j$ в изобарно-изотермических условиях находится минимизацией выпуклой скалярной непрерывной функции приведенной свободной энергии Гиббса на множестве ограничений, задаваемых уравнениями баланса масс (2.3) и условиями (2.5).

Задача G_0 :

минимизировать $\min \{G(x)/x \in M1\}$

на множестве ограничений $M1 = \{x/Ax = b, x \in R1\}$, (2.6)

где

$$R1 = \{x/x_j \geq 0, j \in D_0; x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_1; x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_2; x_j \leq \bar{x}_j, j \in D_3\}. \quad (2.7)$$

Обозначим через v_j частные производные функции $G(x)$ по x_j :

$$v_j = \frac{\partial G(x)}{\partial x_j} = \begin{cases} c_j + \ln(x_j/X_\alpha), & j \in l_\alpha^S, & \alpha \in \Phi; \\ c_j + \ln(x_j/X_w) - \ln(x_{j_w}/X_w) - x_{j_w}/X_w + 1, & j \in l_w^{0S}; \\ c_{j_w} + \ln(x_{j_w}/X_w) - X_w/x_{j_w} - x_{j_w}/X_w + 2, & j_w \in l_{j_w}^S. \end{cases} \quad (2.8)$$

$$v_j = \frac{\partial G(x)}{\partial x_j} = \begin{cases} c_j + \ln(x_j/X_w) - \ln(x_{j_w}/X_w) - x_{j_w}/X_w + 1, & j \in l_w^{0S}; \end{cases} \quad (2.9)$$

$$v_j = \frac{\partial G(x)}{\partial x_j} = \begin{cases} c_{j_w} + \ln(x_{j_w}/X_w) - X_w/x_{j_w} - x_{j_w}/X_w + 2, & j_w \in l_{j_w}^S. \end{cases} \quad (2.10)$$

В (2.8)–(2.10)

$l_\alpha^S = \{j/j \in l_\alpha \cap (L_S \setminus (S_w \cap L_S))\}$, $\alpha \in \Phi$; $l_w^{0S} = \{j/j \in S_w^0 \cap L_S\}$; $l_{j_w}^S = \{j_w/j_w \in L_S\}$ (множество L_S определено ниже в разд. 2.1.2.2),

$$X_w = \sum_j x_j, \quad j \in l_w^S, \quad l_w^S = \{j/j \in S_w \cap L_S\}.$$

Частные производные v_j , $j \in L_S$ являются приведенными химическими потенциалами зависимых компонентов системы.

Введем специальные обозначения хвостовым членам частных производных в уравнениях (2.9) и (2.10):

$$t_j = -x_{j_w}/X_w + 1, \quad j \in S_w^0 \cap L_S; \quad (2.11)$$

$$t_{j_w} = -X_w/x_{j_w} - x_{j_w}/X_w + 2, \quad j_w \in j \in l_{j_w}^S. \quad (2.12)$$

Поскольку

$$\sum_j x_j t_j + x_{j_w} t_{j_w} = 0, j \in l_w^{0S},$$

очевидно, что

$$\sum_{j \in L_s} v_j x_j = G(x). \quad (2.13)$$

Здесь необходимо сделать некоторые пояснения. Элементарные численные оценки показывают, что в слабоконцентрированных водных растворах электролита величины t_j , $j \in l_w^{0S}$ и t_{j_w} вносят пренебрежимо малый вклад в значения приведенных химических потенциалов зависимых компонентов v_j , $j \in l_w^S$. Этот вклад становится заметным в высококонцентрированных растворах, поэтому отбрасывание хвостовых членов в формулах (2.9) и (2.10) может привести к сбою алгоритмов минимизации. Но даже если водный раствор в равновесном решении слабоконцентрированный, отбрасывание t_j , $j \in l_w^{0S}$ и t_{j_w} все равно недопустимо. Дело в том, что в начальное приближение перед входом в алгоритм минимизации включаются все зависимые компоненты всех фаз системы в количестве не меньше определенного порогового значения [Karpov et al., 1997]. Эти минимальные значения присваиваются тем зависимым компонентам, которые не вошли в ненулевые решения первого шага выбора начального допустимого приближения, производимого симплекс-методом линейного программирования [Детковская и др., 1988]. Но число таких ненулевых решений не может быть больше числа независимых компонентов плюс дополнительные ограничения снизу у тех зависимых компонентов, индексы которых принадлежат множествам D_1 и D_2 (2.5). Поэтому выбор начального допустимого приближения может оказаться таким, что в ненулевое решение попадут некоторые зависимые компоненты водного раствора, а сам растворитель – вода войдет в алгоритм минимизации с минимальным пороговым значением. Это достаточно стандартная ситуация. И в таких стандартных ситуациях именно хвостовые члены t_j , $j \in l_w^{0S}$ и t_{j_w} уже на первых итерациях устраняют первоначальный перекоп в соотношении растворитель – растворенные вещества и “вытягивают” растворенную воду из порогового значения к той величине, которая соответствует обычному соотношению x_j , $j \in l_w^{0S}$ и x_{j_w} , $j_w \in l_{j_w}^S$ в водном растворе, в котором, за исключением концентрированных растворов, $x_{j_w} \gg x_j$, $j \in l_w^{0S}$. В любом случае во всех формулах и уравнениях частные производные следует учитывать в полной аналитической форме уравнений (2.9) и (2.10). Это замечание относится к формулам расчета x_j , $j \in l_w^S$ и g_j , $j \in l_w^{0S}$ по двойственным решениям, которые будут приведены ниже (см. (2.91)–(2.93)).

В предположении выпуклости скалярной непрерывной функции $G(x)$ и выпуклости замкнутого ограниченного множества

$$M = \{x/Ax = b, x \in R1\} \quad (2.14)$$

вектор $\hat{x}$ будет решением задачи G_0 (2.6) тогда и только тогда, когда существуют такие множители u_i , $i \in N$ и p_j , $j \in D_3$, что выполняются уравнения:

$$\left. \begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & v_j - \sum_i a_{ij} u_i \geq 0, \\
 & \left(v_j - \sum_i a_{ij} u_i \right) \widehat{x}_j = 0, \\
 & \widehat{x}_j \geq 0,
 \end{aligned} \right\} & j = D_0 \cap L_S \\
 & \left. \begin{aligned}
 & v_j - \sum_i a_{ij} u_i \geq 0, \\
 & \left(v_j - \sum_i a_{ij} u_i \right) (\underline{x}_j - \widehat{x}_j) = 0,
 \end{aligned} \right\} & j \in D_1 \\
 & \left. \begin{aligned}
 & v_j - \sum_i a_{ij} u_i \leq 0, \\
 & \left(v_j - \sum_i a_{ij} u_i \right) (\widehat{x}_j - \bar{x}_j) = 0,
 \end{aligned} \right\} & j = D_2 \cap L_S \\
 & \left. \begin{aligned}
 & v_j - \sum_i a_{ij} u_i + p_j \geq 0, \\
 & \left(v_j - \sum_i a_{ij} u_i + p_j \right) (\underline{x}_j - \widehat{x}_j) = 0, \\
 & p_j \geq 0, \\
 & p_j (\widehat{x}_j - \bar{x}_j) = 0,
 \end{aligned} \right\} & j \in D_3 \\
 & \sum_i a_{ij} \widehat{x}_j = b_i, i \in N, j \in L.
 \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

Значения множителей u_i , $i \in N$ – двойственные решения задачи G_0 , интерпретируемые как *приведенные химические потенциалы независимых компонентов*; p_j , $j \in D_3$ – двойственные решения задачи G_0 , связанные с зависимыми компонентами, на мольные количества которых наложены двусторонние ограничения. Крышечка над $\widehat{x}_j$, $j \in L$ обозначает оптимальное решение.

Равенства и неравенства (2.15) – необходимые и достаточные условия Куна–Таккера [Кюнц, Крелле, 1965; Базара, Шетти, 1982; Dennis, 1959] задачи выпуклого программирования, когда на все элементы вектора $\mathbf{x}$ или на часть его элементов наложены односторонние и/или двусторонние ограничения. Они определяют условия химического равновесия системы с вектором решения $\widehat{\mathbf{x}}$. В явной аналитической форме применительно к проблеме гетерогенных многоагрегатных равновесий, без введения одно- и двусторонних ограничений на вектор $\mathbf{x}$, они впервые были установлены И.К. Карповым [1981].

Если $D_1 = \emptyset$, $D_2 = \emptyset$ и $D_3 = \emptyset$, то ограничения (2.5) заменяются неравенством (2.4) и условия Куна-Таккера записываются в виде

$$\begin{aligned} v - A^T u &\geq 0, \\ A\hat{x} &= b, \\ \hat{x} &\geq 0, \quad \hat{x}^T (v - A^T u) = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Здесь v – вектор-столбец размерности $n(L)$, элемент которого v_j – приведенный химический потенциал зависимого компонента с индексом j ; A^T – транспонированная матрица A ; u – вектор-столбец размерности $n(N)$, элемент которого u_i – приведенный химический потенциал независимого компонента с индексом i ; $\hat{x}$ – транспонированный вектор $\hat{x}$. Верхняя крышечка обозначает оптимальное решение.

2.1.2.2. Множество L_S

В программных реализациях проверяется условие $x \geq \varepsilon$, где $\varepsilon > 0$ – достаточно малое число.

Условия Куна-Таккера рассматриваются на множестве индексов:

$$L_S = \{j/j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi, n(l_\alpha) = 0 \vee n(l_\alpha) = 1 \vee n(l_\alpha) > 0 \wedge x_j > \varepsilon\}. \quad (2.17)$$

Это весьма важное уточнение, на которое следует обратить внимание [Карпов, 1981; Castillo, Grossmann, 1981]. Множество L_S содержится в L и может быть равным ему $L_S = L$, т. е. математически $L_S \subset L$. Вводя L_S , мы тем самым не допускаем появления частных производных v_j , $j \in L_S$, равных $-\infty$. Алгоритмы минимизации $G(x)$ с учетом L_S организуются таким образом, что по ходу вычислительного процесса программа автоматически блокирует ситуацию, когда $x_j/X_\alpha = 0$ и, следовательно, $\ln(x_j/X_\alpha) = -\infty$. Если в процессе вычислений x_j становится меньше ε в фазе α , являющейся фазой-раствором с $X_\alpha > \varepsilon$, то такой компонент фазы-раствора вычеркивается из входного списка зависимых компонентов, потенциально возможных в равновесии. Поэтому в начале вычислений $n(L_S) = n(L)$, но затем по мере выбывания компонентов с $x_j < \varepsilon$ равенство переходит в неравенство $n(L_S) < n(L)$. В программных реализациях можно принять $\varepsilon = 10^{-18}$. Если по каким-либо соображениям требуется определить хотя бы формальное содержание вычеркнутого компонента с $x_j < \varepsilon$, $j \in D_0 \cup D_2$, например, с целью нахождения парциального давления кислорода в газовой смеси, в которой он в физическом смысле не содержится, то в таких случаях производится восстановление исключенных $x_j < \varepsilon$ по формуле, выведенной из условий Куна-Таккера (2.16) и равенств (2.8), (2.9):

$$x_j = X_\alpha \left(-\bar{c}_j + \sum_j a_{ij} u_i \right), \quad j \in (S_w^0 \cup S_g), \quad \alpha \in \Phi, \quad (2.18)$$

где

$$\bar{c}_j = \begin{cases} c_j, & j \in S_g, \\ c_j - \ln(x_{j_w}/X_w) - x_{j_w}/X_w + 1, & j \in S_w^0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Как видно из (2.18), (2.19), определение вычеркнутых $x_j < \varepsilon$, $j \in D_0 \cup D_2$ производится в фазах-растворах. В водном растворе $x_j < \varepsilon$, $j \in S_w^0$ восстанавливаются у растворенных компонентов.

2.1.2.3. Фазовый критерий f_α

Деление ограничений задачи выпуклого программирования на *функциональные* (2.3) и *прямые* (2.4), (2.5) условно. Например, в задаче G_0 прямые ограничения – неравенства (2.5) можно перевести в функциональные ограничения – равенства введением дополнительных неотрицательных переменных:

$$x_j^- \geq 0, \quad j \in D_1, \quad x_j^+ \geq 0, \quad j \in D_2; \quad (2.20)$$

$$x_k^- \geq 0, \quad k \in D_3^-, \quad x_l^+ \geq 0, \quad l \in D_3^+. \quad (2.21)$$

В (2.21)

$$n(D_3^-) = n(D_3^+) = n(D_3).$$

Таким образом, дополнительные одно- и двусторонние ограничения можно записать в виде равенств:

$$x_j - x_j^- = \underline{x}_j, \quad j \in D_1; \quad (2.22)$$

$$x_j + x_j^+ = \bar{x}_j, \quad j \in D_2; \quad (2.23)$$

$$x_j - x_k^- = \underline{x}_k, \quad j \in D_3, \quad k \in D_3^-; \quad (2.24)$$

$$x_j + x_l^+ = \bar{x}_l, \quad j \in D_3, \quad l \in D_3^+. \quad (2.25)$$

То или иное представление задачи выпуклого программирования определяется целями исследования и особенностями численных алгоритмов. Перевод прямых ограничений в функциональные позволяет более детально изучить свойства задачи химического равновесия. В частности, в нашем случае запись задачи G_0 с ограничениями (2.22)–(2.25) дает возможность унифицировать представление фазовых критериев Куна–Таккера в каноническую форму независимо от наличия в постановке одно- и двусторонних ограничений.

Добавляя равенства (2.22)–(2.25) к системе уравнений (2.3), мы получаем систему балансовых ограничений-равенств, функционально учитывающих одно- и двусторонние ограничения на молярные количества зависимых компонентов. Применяя теорему Куна–Таккера к задаче минимизации $G(x)$ на множестве функциональных ограничений-равенств (2.3), (2.22)–(2.25) и неотрицательности $x_j \geq 0$, $j \in D_0$, получим следующие соотношения между прямым и двойственным решением, характеризующие условия дополняющей нежесткости [Базара, Шетти, 1982; Dennis, 1959] задачи выпуклого программирования.

Если $x_j > 0$, то

$$v_j - \sum_i a_{ji} u_i - z_j = 0, \quad i = N, j \in L_S. \quad (2.26)$$

Если $x_j = 0$, то

$$v_j - \sum_i a_{ji} u_i - z_j \geq 0, \quad i = N, j \in L_S. \quad (2.27)$$

В уравнениях (2.26), (2.27) величины z_j , $j \in L_S$ – двойственные переменные, связанные с функциональными ограничениями (2.22)–(2.25). Их значения зависят от структуры решений $\widehat{x}_j$, $j \in L$ относительно нижних и верхних ограничений:

$$z_j = 0, \quad j \in D_0 \cap L_S; \quad (2.28)$$

$$\left. \begin{aligned} z_j = 0, \text{ если } \widehat{x}_j > \underline{x}_j, x_j^- > 0, \\ z_j \geq 0, \text{ если } \widehat{x}_j = \underline{x}_j, x_j^- = 0, j \in D_1 \cap L_S; \end{aligned} \right\} \quad (2.29)$$

$$\left. \begin{aligned} z_j = 0, \text{ если } \widehat{x}_j < \underline{x}_j, x_j^+ > 0, \\ z_j \leq 0, \text{ если } \widehat{x}_j = \underline{x}_j, x_j^+ = 0, j \in D_2 \cap L_S; \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

$$\left. \begin{aligned} z_j = z_k^- + z_l^+, j \in D_3, k \in D_3^-, j \in D_3^+, \\ z_j = 0, \text{ если } \underline{x}_j < \widehat{x}_j < \bar{x}_j, x_j^+ > 0, j \in D_3^+, \\ z_j \geq 0, \text{ если } \widehat{x}_j = \underline{x}_j, j \in D_3, \\ z_j \leq 0, \text{ если } \widehat{x}_j = \bar{x}_j, j \in D_3. \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

В рабочих алгоритмах минимизации представление прямых ограничений (2.5) в функциональной форме (2.22)–(2.25) нецелесообразно. Такая операция могла бы значительно увеличить размерность балансовых уравнений вида (2.3). Поэтому в алгоритме метода внутренних точек [Каргов et al., 1997] все дополнительные одно- и двусторонние ограничения учитываются введением только одного дополнительного балансового уравнения, увеличивающего размерность системы балансовых уравнений на единицу. Величины z_j , $j \in L_S$ рассчитываются по формулам (2.26), (2.27) по ходу итерационного процесса.

Равенства и неравенства (2.15) относятся к каждому зависимому компоненту системы. Но в алгоритмах минимизации желательно располагать математически строгим критерием наличия или отсутствия фазы из заданного списка в равновесном решении. Исходный список потенциально возможных в равновесии фаз может значительно превышать число независимых компонентов плюс число дополнительных балансовых ограничений, наложенных снизу на мольные количества одного, части или всех зависимых компонентов в отдельных фазах. Множество индексов j , которое будем использовать в дальнейшем изложении

$$l_\alpha^S = \{j/j \in l_\alpha \cap (L_S \setminus (S_w \cap L_S))\}, \alpha \in \Phi,$$

уже было определено для уравнения (2.8).

Обозначим

$$w_j = c_j + \ln(x_j/X_\alpha) - \sum_i a_{ji} u_i - z_j, \quad i \in N, j \in l_w^S, \alpha \in \Phi, \quad (2.32)$$

множество l_w^S определено в (2.9), (2.10);

$$w_j = c_j + \ln(x_j/X_w) - \ln(x_{j_w}/X_w) + t_j - \sum_i a_{ji}u_i - z_j, \quad i \in N, j \in S_w^0 \cap L_S; \quad (2.33)$$

$$w_j = c_j + \ln(x_{j_w}/X_w) + t_{j_w} - \sum_i a_{ji}u_i - z_{j_w}, \quad j = j_w. \quad (2.34)$$

Уравнения (2.32)–(2.34) – развернутые выражения левой части первого неравенства в условиях Куна–Таккера (2.16), записанных таким образом, что прямые ограничения-неравенства (2.5) стали функциональными ограничениями-равенствами (2.22)–(2.25).

Согласно условиям дополняющей нежесткости в (2.16):

$$w_j x_j = 0, \quad j \in L. \quad (2.35)$$

Отсюда следует, что

$$\text{если } x_j > 0, \text{ то } w_j = 0, \quad j \in L_S \quad (2.36)$$

и

$$\text{если } x_j = 0, \text{ то } w_j > 0, \quad j \in L_S. \quad (2.37)$$

Отметим, что произведение (2.35) определено и в тех случаях, когда $x_j = 0$ и $X_\alpha > 0$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi$, что доказывается дифференцированием (2.35) по x_j , $j \in L$.

Обозначим

$$s_j = w_j - \ln \frac{x_j}{X_\alpha}, \quad j \in l_\alpha \cap L_S, \quad \alpha \in \Phi \quad (2.38)$$

и преобразуем w_j , $j \in l_\alpha \cap L_S$, $\alpha \in \Phi$, изменяя знак w_j на противоположный и применяя операцию потенцирования:

$$f_j = \exp(-s_j) - x_j/X_\alpha \leq 0, \quad j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi; \quad (2.39)$$

$$f_j = \exp(-s_j) - x_j/X_w \leq 0, \quad j \in S_w \cap L_S, \alpha = w; \quad (2.40)$$

$$f_{j_w} = \exp(-s_{j_w}) - x_{j_w}/X_w \leq 0, \quad j = j_w, \alpha = w. \quad (2.41)$$

Суммируя (2.39)–(2.41) по $j \in l_\alpha \cap L_S$, $\alpha \in \Phi$, получаем

$$\sum_j f_j = \sum_j [\exp(-s_j)] - 1 \leq 0, \quad j = l_\alpha^S, \alpha \in \Phi; \quad (2.42)$$

$$\sum_j f_j = \sum_j [\exp(-s_j)] + \exp(-s_{j_w}) - 1 \leq 0, \quad j \in S_w^0 \cap L_S, j = l_{j_w}^S. \quad (2.43)$$

Обозначим

$$f_\alpha = \sum_j f_j, \quad j \in l_\alpha \cap L_S, \alpha \in \Phi.$$

В уравнениях (2.42), (2.43) все слагаемые имеют одинаковый знак. Таким образом, в операции суммирования исключается ситуация, когда $x_k = 0$ и $f_k < 0$, но $x_j > 0$, $f_j = 0$, $j \neq k$ и $j, k \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi$. Это следует из определения множества L_S . Поэтому фазовый критерий

$$f_\alpha < 0, X_\alpha = 0 \text{ и } f_\alpha = 0, X_\alpha \geq 0, \alpha \in \Phi \quad (2.44)$$

можно использовать как условие, эквивалентное условиям дополнительной нежесткости относительно зависимых компонентов (2.35)–(2.37).

Хотя равновесие с $f_\alpha = 0$ и $X_\alpha = 0$, что допускается (2.44), теоретически маловероятно, в практике моделирования это достаточно распространенная ситуация. По крайней мере, ее необходимо иметь в виду. Простой пример. Пусть было рассчитано изобарно-изотермическое равновесие в системе “вода–минералы”. Равновесное решение включает водный раствор и два минерала. Затем мы возьмем вектор b , подсчитанный по валовому химическому составу равновесного водного раствора. Рассчитаем еще раз равновесный состав раствора с этим вектором b в тех же изобарно-изотермических условиях. Если во втором решении из списка потенциально возможных в равновесии фаз не были исключены те два минерала, которые присутствовали в первом решении, то и во втором решении для этих двух минералов теоретически должны выполняться условия

$$f_\alpha = 0, X_\alpha = 0.$$

То есть фазовый критерий должен указывать на присутствие фаз в равновесии, но из-за исчерпания балансовых соотношений в уравнении (2.3) эти два минерала не могут выпасть из раствора. Не из чего выпадать, не нарушая баланс масс и не повышая свободную энергию системы. Но это теоретически. В действительности же как уравнения баланса масс (2.3), так и критерий отсутствия–присутствия фаз в алгоритмах численной минимизации всегда определяются с конечной, задаваемой пороговой точностью. По балансу масс это пороговое значение ε_2 задается в пределах 10^{-10} – 10^{-6} моль, а пороговое значение присутствия фазы – признак DS в программе “Селектор-С” [Chudnenko et al., 1995] в пределах 10^{-12} – 10^{-6} . Поэтому, несмотря на то что точность решения по балансу масс очень высока, она может оказаться ниже точности по DS , и вследствие этого вместо теоретически ожидаемого соотношения $f_\alpha = 0, X_\alpha = 0$ реально в решении получаем

$$|f_\alpha| < \varepsilon_3, 0 < X_\alpha \leq DS,$$

где

$$10^{-5} \leq \varepsilon_3 \leq 10^{-3} \text{ и } 10^{-12} \leq DS \leq 10^{-6}.$$

Иначе говоря, минералы выпадают в следовых количествах, как бы из ниоткуда, только за счет вычислительной несогласованности пороговых критериев по балансу масс и критической величине мольного количества фазы, выше которой считается, что она физически присутствует в равновесном решении. Впрочем, отмеченные нами особенности компьютерных вычислений не являются неоправданными помехами в практических расчетах. Если возникает необходимость повышения точности по балансу масс, то она путем введения специальных корректирующих процедур может быть повышена на три–шесть порядков. Так, в ПК “Селектор” предусмотрен высокоточный режим расчета равновесий, когда пороговое значение невязки по балансу масс – величина ε_2 задается в пределах 10^{-17} – 10^{-21} моль. Необходимость использования высокоточного режима возникает в задачах, в которых величина некоторых независимых компонентов, например редкоземельных элементов, не превышает 10^{-15} – 10^{-19} моль.

2.1.3. Минимизация других термодинамических потенциалов

В предыдущем разделе представлены основные термодинамические соотношения, условия равновесия и численные алгоритмы для моделирования химических равновесий методом выпуклого программирования в системах в изобарно-изотермических условиях.

Функция энергии Гиббса может также служить, по меткому замечанию Е. Зелезника и С. Гордона [Zeleznik, Gordon, 1968], той “транспортной повозкой” теоретического и вычислительного каркаса постановки задач минимизации других (не энергии Гиббса) термодинамических потенциалов, которая позволяет моделировать различные по набору независимых факторов равновесия условия существования природных систем.

В настоящее время имеется два принципиально разных подхода к решению задач минимизации других термодинамических потенциалов.

1. Подход М. Гиорсоу и Р. Сака [Ghiorso, 1987; Ghiorso, Sack, 1995] использует вычислительную схему “прямой минимизации”. Система линейных уравнений материального баланса расширена на нелинейные ограничения в виде равенств, относящихся: к энтальпии при минимизации изобарно-изоэнтروпийного потенциала, к энтропии для изобарно-изоэнтальпийного потенциала или к объему при минимизации энергии Гельмгольца. Данные нелинейные ограничения должны быть линеаризованы на каждом шаге вычислительного процесса. Связанные с этим трудности типичны для любого метода минимизации, основанного на линеаризации нелинейных связей в форме равенств. В принципе, в результате определения направления пошагово-расчетного спуска к минимуму термодинамического потенциала можно выйти из допустимой области. Поэтому необходима дополнительная процедура, чтобы возвратиться на поверхность многогранника ограничений. В задачах с сильной нелинейностью сходимость можно гарантировать только при выборе очень малого шага спуска, который делает сходимость медленной, затрудняя получения точных численных решений. Потребность в линеаризации двух нелинейных ограничений в форме равенства (которая должна быть реализована в случае минимизации изохорно-изоэнтروпического потенциала или отрицательной энтропии в изохорных условиях и заданной внутренней энергии) неизбежна, что осложняет применение прямых алгоритмов минимизации. Кроме того, если задача минимизации сформулирована так, что одно- или двусторонние ограничения должны налагаться на все или некоторые параметры поиска [Karpov et al., 1997], подход “прямой минимизации” становится трудно-выполнимым.

Возможно, такие препятствия не настолько важны, когда алгоритм разработан для решения относительно простых, серийных задач с одним нелинейным ограничением и предназначен для некоторых хорошо изученных базовых моделей с одним и тем же набором входных данных. В такой ситуации, например, пакет программ MELTS может использоваться для моделирования процессов формирования изверженных пород минимизацией энергии Гиббса и Гельмгольца, так же как отрицательной энтропии, в изобарных условиях или при постоянной энтальпии в изобарно-изоэнтропическом потенциале [Ghiorso, Sack, 1995].

Однако, если потенциальные возможности программы должны эффективно работать для более широкого круга физико-химических задач в геохимии и петрологии, значительно различающихся по сложности моделируемых объектов и структуре входных данных, методы прямой минимизации термодинамических потенциалов с линеаризацией нелинейных равенств связей не могут быть достаточны и достоверны. В частности, это относится к вычислениям водного равновесия электролита в широких интервалах температуры и давления с использованием модифицированного уравнения состояния НКФ [Helgeson et al., 1981]. Введение уравнений состояния типа НКФ в один или даже два равенства ограничений в случае минимизации изохорно-изоэнтروпического потенциала и/или отрицательной энтропии в изохорных условиях и заданной внутренней энергии требует преобразования этих ограничений в комплексные функции, что может привести к невозможности получения их производных аналитически, и численные приближения могут стать достаточно неопределенными. Кроме того, имеются возможные области, где нелинейные функции ограничений недифференцируемы. Например, это возможно для ограничений объема, если в пределах заданной области температуры и давления происходит резкое изменение группы фаз с появлением или исчезновением флюидной (водной, газообразной) фазы.

2. В качестве альтернативы подходу М. Гиорсо и Р. Сака [Ghiorso, 1987; Ghiorso, Sack, 1995] мы рассматриваем баланс нелинейных ограничений-равенств как *целевые (объективные) функции*, что позволяет применить параметрическую (по T и/или P) минимизацию с использованием алгоритма “золотого сечения” в последовательности решения обыкновенных задач минимизации энергии Гиббса. Такой параметрический подход способен к точной и достоверной минимизации пяти других термодинамических потенциалов, включая системы “газ-водный электролит-минералы” в условиях, охватываемых модифицированным уравнением состояния НКФ. Необходимо отметить, что такие параметрические задачи могут быть решены с приемлемым временем сходимости на любых современных компьютерах.

Сделать вывод о преимуществах одного алгоритма перед другим, основываясь исключительно на факте, что в одном случае термодинамические потенциалы, отличные от энергии Гиббса, минимизированы прямо, а в другом случае – параметрически, затруднительно. Такое заключение всегда будет субъективно и поверхностно, потому что простое сравнение методов определения равновесия – далеко не тривиальная задача. Преимущества и недостатки различных алгоритмов и программ могут быть сопоставлены только с использованием нескольких критериев, таких как уровень теоретического обоснования, способность решения задач различного типа и сложности, возможность использования дополнительных одно- или двусторонних ограничений на исследуемые параметры, надежность и стабильность численных алгоритмов, дружелюбие к пользователю и т. д. Необходимо учитывать также устойчивый прогресс характеристик технических средств, таких как скорость процессора, размер оперативной памяти и объем жесткого диска компьютера. Что было неэффективно вче-

ра – станет более чем эффективно завтра, причем только в результате появления нового поколения компьютеров и операционных систем. В любом случае заключение относительно преимуществ, неудобств и ограничений “конкурентоспособных” теоретических подходов и алгоритмов может быть принято только после сравнительных численных исследований на примерах подобных задач различной сложности. Эта трудоемкая работа пока еще ждет своего воплощения.

Рассмотрим задачу минимизации пяти потенциалов с точки зрения подхода выпуклого программирования. Наша основная цель состоит в том, чтобы привести задачи минимизации любого из пяти потенциалов к решению конечного числа задач минимизации энергии Гиббса. С вычислительной точки зрения, минимизация пяти потенциалов различается только по множеству подзадач минимизации изобарно-изотермического потенциала, решаемого в пределах единственной задачи. “Вычислительным мотором” программного комплекса “Селектор” [Чудненко, 2007а] является надежный и эффективный алгоритм минимизации энергии Гиббса – метод внутренних точек, обобщенный к неидеальным многокомпонентным, многофазным гетерогенным системам, с возможностью задания одно- или двусторонних ограничений на искомые количества зависимых компонентов.

2.1.3.1. Основные соотношения

Запишем пять термодинамических потенциалов как функций G и термодинамических параметров, включая независимые факторы состояния:

$$A = G - PV; \quad (2.45)$$

$$S_p = G/T - H/T; \quad (2.46)$$

$$S_V = G/T - PV/T - U/T; \quad (2.47)$$

$$U = G - PV + TS; \quad (2.48)$$

$$H = G + TS. \quad (2.49)$$

Хотя изобарно-изотермический потенциальный G (энергия Гиббса) – функция зависимых компонентов, составляющих систему (при заданных T и P), в уравнениях (2.45)–(2.49) G рассматривается как функция объема и давления (A), температуры (S_p и H) и одновременно температуры и давления (S_V и U).

В дальнейшем нам потребуются следующие символы для балансовых ограничений:

$$f_V = V - V_0, f_H = H - H_0, f_U = U - U_0, f_S = S - S_0, \quad (2.50)$$

где V_0, H_0, U_0, S_0 – входные термодинамические параметры,

$$v^T x = V, h^T x = H, u^T x = U, s^T x = S,$$

индекс T обозначает операцию транспонирования; v, h, u, s – векторы парциального молярного объема, энтальпии, внутренней энергии и значений энтропии зависимых компонентов соответственно. Все эти векторы – фактически функции температуры и давления.

Последовательность изложения. Общая схема предложенной численной процедуры будет рассматриваться подробно для случаев минимизации энергии Гельмгольца и отрицательной энтропии в изохорных условиях с заданной внутренней энергией S_V . Другие три потенциала минимизированы аналогичными потенциалы A (минимизация с двумя критериями) или потенциалы S_V (минимизация с тремя критериями); в этих случаях будут представлены только конечные формулы. Численные примеры решения задач с использованием одно- и двухпараметрических алгоритмов минимизации методом золотого сечения будут приведены в гл. 6.

2.1.3.2. Минимизация энергии Гельмгольца

Чтобы найти давление и компонентный состав в изохорных условиях при заданной температуре, должна быть минимизирована энергия Гельмгольца. Нормализованная функция Гельмгольца:

$$A(\mathbf{x}) = G(\mathbf{x}) - (RT)^{-1}PV, \quad (2.51)$$

где $A(\mathbf{x}) = A/(RT)$.

Если температура T_0 , объем V_0 и вектор химического состава $\mathbf{b}$ известны, то нахождение равновесного давления $\hat{P}$ (и соответствующего вектора $\hat{\mathbf{x}}$) представляет собой минимизацию скалярной непрерывной функции нормализованного потенциала Гельмгольца на некотором интервале давления

$$D_P^0 = \{P/P_1 \leq \hat{P} \leq P_2\},$$

где P_1, P_2 – нижняя и верхняя границы области поиска давления $\hat{P}$.

Определим набор точек $\mathbf{x}$ (удовлетворяющих условиям баланса ограничений), где функция $A(\mathbf{x})$ минимизируется при фиксированном давлении $P_0 \in D_P^0$:

$$X(A) = \{\mathbf{x}/\mathbf{x} \in M1, V - V_0 = 0\}, T = T_0, P = P_0. \quad (2.52)$$

Теперь набор решений (вектор $\mathbf{x}$) в задаче минимизации $A(\mathbf{x})$ на множестве $X(A)$ может быть определен как

$$X^*(A) = \text{Arg min } \{A(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X(A)\}. \quad (2.53)$$

Поскольку T_0, P_0 и V_0 фиксированы, то

$$A(\mathbf{x}) = G(\mathbf{x}) + C(A),$$

где

$$C(A) = -(RT)^{-1}P_0V_0 = \text{const.}$$

Другими словами, решение задачи минимизации выпуклой функции $A(\mathbf{x})$ на многограннике ограничений $X(A)$ относительно $\mathbf{x}$ не будет изменяться, если константа $C(A)$ вычитается из $A(X)$. Следовательно, вместо задачи (2.53) может быть решена эквивалентная задача:

$$X^*(A) = \text{Arg min } \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X(A)\}. \quad (2.54)$$

Множеством всех решений, полученных на множестве параметров $P \in D_P^0$, будет векторное произведение наборов $X^*(A)$:

$$X^0(A) = \bigcap_{P \in D_P^0} X^*(A).$$

Через $\Theta(A)$ обозначим функцию минимума задачи (2.56) параметра P из интервала D_P^0 :

$$\Theta(A) = \min \{G(x)/x \in X^0(A)\}, \quad P_0 \in D_P^0. \quad (2.55)$$

Тогда равновесные давление и компонентный состав в системе в изо-хорно-изотермических условиях могут быть определены путем решения задачи:

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \arg \min \{\Theta(A)/P_0 \in D_P^0\}; \\ \hat{x} &= \arg \min \{G(x)/x \in X^0(A), P = \hat{P}\}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Балансовые ограничения (2.56) включают уравнение баланса объема

$$V - V_0 = 0. \quad (2.57)$$

На практике уравнение (2.57) может создавать некоторые проблемы. Баланс объема – серьезное ограничение, и не всегда возможно удовлетворить его в пределах заданного интервала значений давления D_T^0 . Например, если задано давление $P > \hat{P}$, то во многих случаях может быть

$$v^T x < V_0 \quad \forall x \in M1, \quad P > \hat{P},$$

т. е. для любого вектора x из множества $M1$ расчетный объем V будет меньше, чем V_0 . Никакой набор зависимых компонентов в системе, удовлетворяющей уравнениям баланса масс для вектора b , не позволит получить объем, равный начальному V_0 . Система будет сжата, поскольку ее полный объем рассчитывается как скалярное произведение векторов v и x , и он будет всегда меньше, чем V_0 . Наоборот, если давление $P < \hat{P}$, то никакое подмножество из множества $M1$ не впишется в установленный объем V_0 :

$$v^T x > V_0 \quad \forall x \in M1, \quad P < \hat{P}.$$

Однако физические пределы сжатия системы всегда существуют. Следовательно, задача (2.56) может быть решена как однопараметрическая задача минимизации функции

$$f_A(P) = |V - V_0| \quad (2.58)$$

по параметру давления. Минимум функции $f_A(P)$ определен на множестве точек x :

$$M^0(A) = \bigcap_{P \in D_P^0} M^*(A),$$

где

$$M^*(A) = \text{Arg min} \{G(x)/x \in M1\}, \quad P_0 \in D_P^0. \quad (2.59)$$

В этой точке мы получаем переформулированную задачу минимизации потенциала Гельмгольца (задача А):

$$\hat{P} = \arg \min \{f_A(P)/x \in M^0(A), P_0 \in D_P^0\}; \quad (2.60)$$

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in X(A), P = \hat{P}\}. \quad (2.61)$$

В уравнении (2.61) важно, что $x \in X(A)$, т. е. для любой минимальной точки, полученной с требуемой вычислительной точностью, минимум $G(x)$ определен на множестве $X(A)$ и баланс объема (уравнение (2.57)) автоматически удовлетворен.

Задача А (уравнения (2.60), (2.61)) – однокритериальная задача относительно $f_A(P)$. Самый простой и наиболее достоверный метод ее решения – сведение к поиску минимума $f_A(P)$ на интервале D_P^0 методом золотого сечения. На каждом шаге этого алгоритма функция $f_A(P)$ вычисляется как решение подзадачи минимизации энергии Гиббса (уравнение (2.6)).

2.1.3.3. Минимизация отрицательной энтропии в изохорных условиях и заданной внутренней энергии

Минимизация отрицательной энтропии в изохорных условиях и фиксированной внутренней энергии позволяет находить равновесную температуру, давление и список зависимых компонентов в процессах взрыва или детонации, или в любом другом процессе нагревания, охлаждения или смешивания в системе с заданным объемом.

Разделив S_V (уравнение (2.47)) на R , получаем

$$S_V(x) = G(x) - (RT)^{-1}PV - (RT)^{-1}U, \quad (2.62)$$

или

$$S_V(x) = S_V/R.$$

Неизвестные равновесные значения $\hat{P}$, $\hat{T}$ и компонентный состав $\hat{x}$ могут быть определены минимизацией функции $S_V(x)$ в заданных интервалах температуры

$$D_T^0 = \{T/T1 \leq T \leq T2\}$$

и давления

$$D_P^0 = \{P/P1 \leq P \leq P2\}.$$

Здесь $T1$, $P1$ и $T2$, $P2$ – нижние и верхние границы интервалов температуры и давления соответственно. Принимается, что объем V_0 и внутренняя энергия U_0 системы известны.

Это позволяет нам определить множество точек x , удовлетворяющих балансовым ограничениям, где функция $S_V(x)$ минимизируется при заданных температуре $T_0 \in D_T^0$ и давлении $P_0 \in D_P^0$:

$$X(S_V) = \{x/x \in M1, U - U_0 = 0, V - V_0 = 0\}, T = T_0, P = P_0. \quad (2.63)$$

Множество выполнимых решений (вектор x) в задаче минимизации $S_V(x)$ на множестве $X(S_V)$:

$$X^*(S_V) = \text{Arg. min } \{S_V(x)/x \in X(S_V)\}. \quad (2.64)$$

В заданных параметрах T_0, P_0, V_0, U_0 запишем

$$S_V(\mathbf{x}) = G(\mathbf{x}) + C(S_V),$$

где $C(S_V) = -(RT)^{-1}P_0V_0 - (RT_0)^{-1}U_0 = \text{const.}$

Следовательно, относительно $\mathbf{x}$ результат минимизации выпуклой функции $S_V(\mathbf{x})$ на многограннике ограничений $X(S_V)$ не будет изменяться, если константа $C(S_V)$ вычитается из $S_V(\mathbf{x})$. Поэтому вместо уравнения (2.64) можно решить задачу

$$X^*(S_V) = \text{Arg min } \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X(S_V)\}. \quad (2.65)$$

Множество всех решений, полученных с набором параметров $T \in D_T^0$ и $P \in D_P^0$, является векторным произведением множеств $X^*(S_V)$:

$$X^0(S_V) = \bigcap_{T, P \in D_{TP}^0} X^*(S_V),$$

где $D_{TP}^0 \in D_T^0 \times D_P^0$ – множество всех упорядоченных пар (T, P) с $T_0 \in D_T^0$ и $P_0 \in D_P^0$ (это не подразумевает, что на практике все такие пары должны быть рассчитаны).

Обозначим через $Q(S_V)$ функцию минимума задачи (2.67) по T и P на множестве D_{TP}^0 :

$$Q(S_V) = \min \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X^0(S_V)\}, \quad T, P \in D_{TP}^0. \quad (2.66)$$

Тогда равновесные температура, давление и компонентный состав в системе в изохорных условиях с фиксированной внутренней энергией будут решениями следующей задачи:

$$\begin{aligned} \hat{T}, \hat{P} &= \arg \min \{Q(S_V)/T, P \in D_{TP}^0\}; \\ \hat{\mathbf{x}} &= \arg \min \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X^0(S_V), T = \hat{T}, P = \hat{P}\}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Подобно минимизации потенциала Гельмгольца, мы можем решить задачу (2.67) как задачу минимизации функции с двумя переменными U и V по параметрам температуры и давления:

$$f_{S_V}(T, P) = \phi |U - U_0|/U_0 + |V - V_0|/V_0, \quad (2.68)$$

где $\phi = 0.1-0.001$ – весовой множитель, позволяющий управлять скоростью сходимости алгоритма по переменным минимизируемой функции.

Минимум функции $f_{S_V}(T, P)$ определен на множестве точек $\mathbf{x}$:

$$M^0(S_V) = \bigcap_{T, P \in D_{TP}^0} M^*(S_V),$$

где $M^*(S_V) = \text{Arg min } \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in M1\}, T_0, P_0 \in D_{TP}^0$.

Таким образом, мы получаем переопределенную задачу минимизации потенциала S_V (задача S_V):

$$\hat{T}, \hat{P} = \arg \min \{f_{S_V}(T, P)/\mathbf{x} \in M^0(S_V), T, P \in D_{TP}^0\}; \quad (2.69)$$

$$\hat{\mathbf{x}} = \arg \min \{G(\mathbf{x})/\mathbf{x} \in X(S_V), T = \hat{T}, P = \hat{P}\}. \quad (2.70)$$

Важно отметить, что в уравнении (2.70), $x \in X(S_V)$ в точке минимума функции $f_{S_V}(T, P)$, минимум $G(x)$ определен на множестве $X(S_V)$, что позволяет удовлетворить балансы объема и внутренней энергии.

Задача S_V (уравнения (2.69), (2.70)) двухкритериальная относительно функций $f_{S_V}(T, P)$. Поскольку минимизация $f_{S_V}(T, P)$ проводится по двум параметрам, наиболее надежный путь, по-видимому, циклический, “один за другим”, покоординатный спуск с использованием процедуры золотого сечения по параметрам T и P (см. пример в гл. 4).

2.1.3.4. Минимизация S_p , U и H

Схема с однокритериальной минимизацией потенциала Гельмгольца, описанная выше, полностью применима к задачам определения равновесной температуры и компонентного состава в системе в изобарно-изоэнтальпийных или изохорно-изоэнтропических условиях. Будут представлены только конечные выражения, так как они могут быть получены тем же способом, что и рассмотренные для потенциала Гельмгольца.

Потенциал S_p . Минимизация S_p позволяет находить равновесную температуру и компонентный состав в системе в изобарных условиях, соответствующих процессам смешивания, нагревания (охлаждения), сгорания (окисления) с заданной (фиксированной) энтальпией.

Задача минимизации S_p выражена в форме

$$\hat{T} = \arg \min \{f_{S_p}(T)/x \in M^0(S_p), T \in D_T^0\}; \quad (2.71)$$

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in X(S_p), T = \hat{T}\}. \quad (2.72)$$

В уравнении (2.71)

$$f_{S_p}(T) = |H - H_0|, \quad M^0(S_p) = \bigcap_{T \in D_T^0} M^*(S_p),$$

где $M^*(S_p) = \text{Arg} \min \{G(x)/x \in M1\}, T_0 \in D_T^0$.

В уравнении (2.72)

$$X(S_p) = \{x/x \in M1, H - H_0 = 0\}, \quad T = T_0, \quad P = P_0.$$

Задача S_p (уравнения (2.71), (2.72)) решается однокритериальной минимизацией $f_{S_p}(T)$ с использованием метода золотого сечения.

Энтальпия H как термодинамический потенциал позволяет моделировать процессы в изобарно-изоэнтропических условиях. В строгом смысле постоянная энтропия в системе с химическими взаимодействиями возможна только в таких процессах, где происходит реверсивный обмен энергией (теплотой) между системой и ее окружающей средой. Поэтому изоэнтропический процесс с химическими превращениями не может быть адиабатическим. Однако некоторые геохимические процессы близки к изоэнтропическим и могут изучаться с позиций изобарно-изоэнтропического потенциала. Истечение газов принадлежит к этой категории процессов. Исходные энтропия и давление, расчетные температура, объем, энтальпия, внутренняя энергия и компонентный состав описывают систему,

которая представляет реверсивное расширение или сжатие до заданного давления. Типичный пример – истечение газов от диатрем или буровых скважин в залежах природного газа. Изозэнтропическая декомпрессия пород в течение их изотермического подъема из глубины к поверхности земли качественно рассматривалась в работе [Waldbaum, 1971].

Минимизация энтальпии сформулирована как задача H :

$$\hat{T} = \arg \min \{f_H(T)/x \in M^0(S_P), T_0 \in D_T^0\}; \quad (2.73)$$

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in X(H), T = \hat{T}\}. \quad (2.74)$$

В уравнении (2.73)

$$f_H(T) = |S - S_0|, \quad M^0(H) = \bigcap_{T \in D_T^0} M^*(H),$$

где $M^*(H) = \text{Arg} \min \{G(x)/x \in M1\}, T_0 \in D_T^0$.

В уравнении (2.74)

$$X(H) = \{x/x \in M1, S - S_0 = 0\}, T = T_0, P = P_0.$$

Задача H (уравнения (2.73), (2.74)) решается однопараметрической минимизацией функции $f_H(T)$ с использованием метода золотого сечения.

Внутренняя энергия U . Функция внутренней энергии позволяет определять давление, температуру и компонентный состав в системе в условиях изозэнтропического расширения или сжатия газов до заданного объема. Использование потенциала U может оказаться полезным в ситуации, когда существует статический изозэнтропический поток газов в канале установленного диаметра. Минимизируя U , можно найти равновесную температуру, давление и компонентный состав в системе с заданным объемом и энтропией. Сформулируем задачу U :

$$\hat{T}, \hat{P} = \arg \min \{f_U(T, P)/x \in M^0(U), T, P \in D_{TP}^0\}; \quad (2.75)$$

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in X(U), T = \hat{T}, P = \hat{P}\}. \quad (2.76)$$

В уравнении (2.75)

$$f_U(T, P) = |S - S_0|/S_0 + |V - V_0|/V_0, \quad M^0(U) = \bigcap_{T, P \in D_{TP}^0} M^*(U),$$

где $M^*(U) = \text{Arg} \min \{G(x)/x \in M1\}, T_0, P_0 \in D_{TP}^0$.

В уравнении (2.76)

$$X(U) = \{x/x \in M1, S - S_0 = 0, |V - V_0| = 0\}, T = T_0, P = P_0.$$

Задача U (уравнения (2.75), (2.76)) может быть решена как задача двухпараметрической минимизации $f_U(T, P)$ с использованием циклического, “один за другим”, покоординатного спуска. Так же как в случае минимизации функции S_V , рекомендуется метод золотого сечения.

2.1.3.5. Существование решений задачи

Проблема существования уникального решения специально рассматривалась для задач минимизации нормализованного изобарно-изотермическо-

го потенциала $G(\mathbf{x})$ [Karpov et al., 1997]. В случае невозможности достижения равновесия выпуклость $G(\mathbf{x})$ на множестве M_1 (уравнение (2.6)) гарантирует уникальность расчета $\hat{\mathbf{x}}$ и $G(\mathbf{x})$ даже для сильнонеидеальных систем. В физико-химических моделях с фазовой несмешиваемостью (распад твердых растворов, ликвация расплавов) никакие осложнения не возникают, если начальный список фаз, потенциально возможных в равновесном состоянии, включает все фазы, которые могут появляться после разделения фазы, независимо от того, является ли она одно- или многокомпонентной фазой. Другими словами, исходный список должен полностью и корректно охватывать конечный набор фаз и зависимых компонентов, которые могут существовать в равновесии, во всей области температур, давлений и валового состава системы. Коэффициенты активности зависимых компонентов в многокомпонентных фазах рассчитаны на каждой итерации из соответствующих эмпирических уравнений, связывающих значения γ_j с концентрациями зависимых компонентов. Включает ли многокомпонентное решение два, три или большее количество сосуществующих фаз различного состава или нет, не может быть установлено прежде, чем задача минимизации энергии Гиббса будет решена.

Вопрос существования уникальных решений в задачах минимизации других пяти потенциалов более сложен. Дело в том, что минимизируя потенциалы (уравнения (2.45)–(2.49)), мы в дополнение к вектору $\hat{\mathbf{x}}$ должны найти равновесные значения температуры T (потенциалы S_p и H), давления P (потенциал A) или температуры и давления (потенциалы S_v и U). Минимумы потенциалов A , S_p , S_v , U , H ищутся на множестве ограничений $X(A)$ (уравнение (2.53)), $X(S_p)$ (уравнение 2.72)), $X(S_v)$ (уравнение (2.63)), $X(U)$ (уравнение (2.76)), $X(H)$ (уравнение (2.74)) соответственно с включением балансовых уравнений объема (уравнение (2.53)), энтальпии (2.72), внутренней энергии и объема (2.63), энтропии и объема (2.76), энтропии (2.74).

Аналитическая диагностика функций термодинамических потенциалов и балансовых ограничений на $\mathbf{x}$, T и P требует вычисления индивидуальных значений объема, энергии Гиббса, энтальпии, внутренней энергии и энтропии как функций температуры и давления для каждого зависимого компонента. Такие функции могут быть изогнутыми или прерывистыми, так как имеются индивидуальные особенности кривых для каждого зависимого компонента. Далее, термодинамические функции зависимых компонентов умножаются на их молярные количества и суммируются по фазам, которые могут появляться или обращаться в нуль в зависимости от изменений T и P в заданных интервалах. Поэтому, чтобы знать априорно математические свойства термодинамических функций системы, нужно знать заранее ее группу фаз и список зависимых компонентов в представительном наборе точек из множеств D_T^0 , D_P^0 , D_{TP}^0 . Но такое знание может быть достигнуто только после проведения расчетов. Таким образом, вопрос относительно уникальности результата остается открытым.

В предлагаемой численной схеме задачи минимизации термодинамических потенциалов переформулированы в таком виде, что они могут

быть решены путем поиска минимума критериальной функции одной ($T \in D_T^0, P \in D_P^0$) или двух ($T, P \in D_{TP}^0$) переменных. На каждом шаге минимизации этих одно- или двухпараметрических функций решается одна подзадача минимизации энергии Гиббса, что сводится к получению единственного решения [Kargov et al., 1997]. Опыт моделирования не противоречит этому, поскольку функции $f_A(P)$, $f_{S_v}(T, P)$, $f_{S_p}(T)$, $f_H(T)$, $f_U(T)$ имеют единственный минимум. Предположение относительно унимодальности критериальной функции может быть всегда проверено численно при решении отдельных задач.

Заключительное замечание: на последнем шаге алгоритма задача минимизации изобарно-изотермического потенциала в значениях искомых параметров в минимальной точке критериальной функции решается с учетом балансовых ограничений (уравнения (2.50)). Но поскольку параметры $\hat{T}$, $\hat{P}$ или оба $\hat{T}$ и $\hat{P}$ фиксированы, эти ограничения линейны, и, следовательно, решение задачи на последнем шаге будет уникальным.

2.2. Термодинамическое моделирование открытых систем

В равновесной термодинамике, как правило, открытые системы рассматриваются по отношению к окружающей среде – внешнему резервуару. Предполагается, что сама открытая система не оказывает никакого влияния на резервуар. Напротив, резервуар “устанавливает” равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают объективно, когда происходит обмен веществом или энергией между двумя несоизмеримыми по величине объектами. Но могут быть, конечно, и чисто формальные поводы рассматривать открытую систему относительно неизменного резервуара, например, соображения удобства термодинамического анализа или расчета.

В общем же случае структура открытых систем значительно сложнее. Она не сводится к объединению только двух систем: собственно открытой системы и ее окружения, под которым подразумевается резервуар постоянного состава. Например, можно представить себе большой составной термодинамический объект, объединяющий несколько “равноправных” открытых систем, обмен веществом и энергией между которыми происходит так, что может одновременно изменяться состав каждой открытой системы.

Если равновесный состав такой системы относительно всех независимых компонентов известен, несмотря на то, открыта она или закрыта, равновесное распределение ее зависимых компонентов рассчитывается по обычной “закрытой” схеме. Никаких формальных затруднений здесь не возникает: открытая система рассматривается как закрытая, в которой известны молярные количества всех независимых компонентов. Проблема определения равновесного состава после взаимодействия возникает тогда, когда конечное равновесное распределение независимых компонентов в открытых системах по условиям задачи неизвестно. В этом случае задача выходит за традиционные рамки равновесной термодинамики, поскольку возникает необходимость выяснить направление и степень перераспределения вещества из одной системы в другую.

2.2.1. Открытые по Коржинскому системы

Д.С. Коржинский [1957, 1982] впервые стал рассматривать природные термодинамические объекты на формационном уровне на основе сформулированного им принципа дифференциальной подвижности компонентов, тем самым осуществив переход от изучения отдельных минеральных парагенезисов к исследованию их системной взаимосвязи, иными словами, переход от моносистемной термодинамики к полисистемной. Им было показано, что наши знания о минеральных системах, состоящие только из представлений о них самих, не являются полными. Они существенно отличаются от знания о минеральной системе, базирующегося на изучении ее в контексте внешних взаимодействий, в условиях ее сосуществования со средой и другими минеральными системами.

Надо особо отметить, что классическая гиббсовская химическая термодинамика не имела достаточно развитого арсенала теоретических и методологических приемов исследования термодинамических систем в их полисистемном единстве. Это потребовало от Д.С. Коржинского выхода за пределы традиционных термодинамических моделей. Теория метасоматической зональности [Коржинский, 1982], построенная на основе принципа дифференциальной подвижности компонентов с введением нового термодинамического понятия – инертных и вполне подвижных компонентов, признана всеми исследователями и стала неотъемлемой частью современной геохимии.

В то же время Д.С. Коржинским не была построена количественная термодинамическая модель открытой системы, рассматриваемой как целостный физико-химический объект со своим окружением – другими системами или внешним резервуаром. В частности, остался нерассмотренным вопрос о вычислении химических потенциалов вполне подвижных компонентов, когда открытая система окружена не большим резервуаром, а другими открытыми системами соизмеримой величины. Ясно, что и проблема компьютерного моделирования таких систем возникла позднее исследований Д.С. Коржинского.

В рамках тех формальных изобразительных средств, которые использовал Д.С. Коржинский, невозможно было сделать содержательное описание термодинамических моделей систем открытого типа, ориентированное на применение методов компьютерных расчетов. Впрочем, повторяем, такая задача тогда и не ставилась. Необходимость более глубокого описания термодинамических моделей природных мультисистем, будь то закрытые или открытые системы, возникла, когда геохимики и петрологи столкнулись с проблемой расчета сложных химических равновесий. Раньше эта проблема просто не осознавалась во всей полноте, поскольку термодинамический анализ замыкался на построении, или “отстраивании” соответствующих диаграмм. Бурный рост компьютерных технологий неизбежно вынуждает искать более выразительные средства формального математического представления физико-химических моделей. Без этих средств сложно поставить, а затем численно решить задачу определения равновесного распределения зависимых компонентов как в закрытых мультисистемах, так и в общем случае перераспределения вещества в открытых системах.

Дальнейшее теоретическое обоснование применения идей Д.С. Коржинского в рамках метода минимизации термодинамических потенциалов было выполнено И.К. Карповым. В терминах аппарата выпуклого программирования им обосновано функциональное описание физико-химических моделей открытых систем различного типа с дифференциальной подвижностью компонентов, приведена постановка задачи расчета равновесного состояния системы на основе минимизации потенциала Коржинского, на простых численных примерах продемонстрирована возможность применения этого подхода к совокупности взаимодействующих открытых систем [Карпов, 1981].

В то же время следует признать, что практическое применение идей Коржинского в полном, а не фрагментарном объеме в методах минимизации термодинамических потенциалов имеет лишь единичные случаи [Карпов, 1981; Карпов и др., 1991] и совсем не соответствует тем огромным потенциальным возможностям, которые предоставляет этот подход. Дело связано в первую очередь с тем, что современные программные комплексы [Борисов, Шваров, 1992; Capitani, Brown, 1987; Harvie et al., 1987] ориентированы на минимизацию потенциала Гиббса, и реализация основных положений теории Коржинского, как правило, связана с использованием тех или иных специальных приемов в рамках готовых схем. Так, в химический состав моделей открытых систем гипергенных процессов обычно включается большой объем состава атмосферы, который посредством индукционирования (наведения) химических потенциалов CO_2 , O_2 или H_2O позволяет задать условия, близкие к реально существующим в природе. Моделирование же метасоматических процессов сводится к последовательному расчету системы “порода–вода” с различными соотношениями входных параметров, проводимому в итерационном режиме “проточных реакторов”, или введением дополнительных ограничений на состав минеральных зон метасоматической колонки [Шваров и др., 2000].

Моделирование процессов метасоматоза с позиций метода минимизации в рамках классической теории метасоматоза требует обоснования и реализации принципиально нового подхода, основанного на минимизации потенциалов Коржинского [Маракушев, 1988]. Принято выделять следующие типы термодинамических потенциалов систем метасоматоза с соответствующими наборами факторов равновесия [Коржинский, 1982].

1. Изобарно-изотермический – $G^K \left(T, P, \sum_i b1_i, \sum_j \mu 2_j \right)$, где T – темпе-

ратура; P – давление; $b1$ – вектор мольных количеств инертных компонентов; $\mu 2$ – вектор химических потенциалов вполне подвижных компонентов; i – индекс инертных, j – индекс вполне подвижных компонентов, $i \neq j$.

2. Изобарно-изотермический с неравным давлением на поровые флюиды (P_F) и минералы (P_M) – $G_P^K \left(T, P_F, P_M, \sum_i b1_i, \sum_j \mu 2_j \right)$.

3. Изохорно-изотермический $-A^K \left(T, V, \sum_i b1_i, \sum_j \mu 2_j \right)$, где V – объем породы.

4. Изохорно-изотермический с неравным давлением на поровые флюиды и минералы $-A_P^K \left(T, V, P_F, \sum_i b1_i, \sum_j \mu 2_j \right)$.

Давление на минералы P_M может превосходить давление на поровые флюиды P_F . Такое соотношение возможно, только если порода имеет микроскопические поры. В этом случае должны минимизироваться потенциалы с неравным давлением на фазы системы G_P^K или A_P^K . Наличие в породе значительных пустот приводит к выравниванию давления, и число факторов равновесия уменьшается на единицу.

Некоторые исследователи не признают такую классификацию, относя первые два типа к аллохимическому метаморфизму на основе закона постоянства объема при метасоматозе В. Линдгрена [Годлевский, 1965]. Другие, наоборот, подходят к определению метасоматоза с более широких позиций, подразумевая под этим термином преобразование горной породы под воздействием привноса и выноса вещества, предполагающее подвижность не только воды и углекислоты, но и щелочей, железа, кислорода и других компонентов. В качестве примеров приводятся оскарнование гранитоидов, часто сопровождающееся уменьшением объема (“метасоматическая контракция”, по Д.С. Коржинскому [1947]) и серпентизация дунитов – увеличением объема (“метасоматическое разбухание”, по Г.Л. Поспелову [1973]).

Не вдаваясь в дискуссию о том, где проходит грань между процессами метаморфизма и метасоматоза, остановимся на классической схеме, предложенной Д.С. Коржинским [1982]. Выбор только изохорических систем значительно сузил бы круг геохимических процессов, рассматриваемых в рамках термодинамического моделирования. Поскольку даже в рамках идеальной модели метасоматоза – замещение “объема на объем”, использованию потенциала Гельмгольца должно предшествовать принятие утверждения о необходимости равенства объема всех исходных веществ и объема всех конечных продуктов – жидких, газообразных и твердых. По отношению к объему таким образом рассматриваемой термодинамической системы геологический объем исходных и конечных пород – величина подчиненная, а его постоянство не может служить указанием на изохорность системы в целом. Поэтому использование изохорно-изотермического потенциала системы не может быть признано исчерпывающим при моделировании всех возможных видов метасоматических замещений.

Введем обозначения:

$N1 = \{1, 2, \dots, n(N1)\}$ – множество индексов инертных компонентов;

$N2 = \{1, 2, \dots, n(N2)\}$ – множество индексов вполне подвижных компонентов;

$$n(N) = n(N1) + n(N2);$$

$$b \equiv (b1, y2),$$

где $b1$ – вектор мольных количеств инертных компонентов ($b1 \equiv b1_i, i \in N1$); $y2$ – вектор мольных количеств вполне подвижных компонентов ($y2 \equiv y2_j, j \in N2$), причем $b1$ известен, $y2$ не известен;

$$u \equiv (u1, \mu2),$$

где $u1$ – вектор химических потенциалов инертных компонентов ($u1 \equiv u1_i, i \in N1$); $\mu2$ – вектор химических потенциалов вполне подвижных компонентов ($\mu2 \equiv \mu2_j, j \in N2$), $u1$ рассчитывается в результате решения задачи минимизации термодинамического потенциала, $\mu2$ задается постоянным в исходных данных задачи;

$A \equiv ((A1), (A2))$ – стехиометрическая матрица системы по инертным и вполне подвижным компонентам соответственно.

Изобарно-изотермический потенциал Коржинского. Процедура нахождения минимума изобарно-изотермического потенциала Коржинского сводится к решению задачи

$$\min \{G^K(x) / A1 \cdot x = b1; x \geq 0\}.$$

Система уравнений баланса масс, представляющая многогранник ограничений задачи минимизации, рассчитывается только для инертных компонентов, позволяя тем самым фиксировать их мольные количества в конечном равновесном решении.

Необходимо подчеркнуть, что вектор x , полученный минимизацией изобарно-изотермического потенциала Коржинского, идентичен вектору x , вычисленному минимизацией термодинамического потенциала G с вектором $(b1, b2)$, где задаваемый вектор $b2$ отвечает вектору химических потенциалов $\mu2$. Доказательство этого ключевого момента приведено в работе [Карпов, 1981].

Значения мольных количеств вполне подвижных компонентов не задаются в исходных данных задачи минимизации, однако их величины могут быть вычислены с использованием равновесного вектора x в точке минимума потенциала $G^K(x)$:

$$y2_j = \sum_l a2_{jl} x_l, \quad j \in N2, \quad l \in L.$$

В серии расчетов, увеличивая или уменьшая заданный набор вполне подвижных компонентов или изменяя величины их химических потенциалов, мы можем получить различные значения мольных количеств вполне подвижных компонентов (вектор $y2$) и тем самым оценить привнос-вынос этих компонентов в системе, которая находится под воздействием внешнего поля.

В точке минимума термодинамического потенциала, согласно принципу двойственности теории оптимального программирования, выполняется равенство

$$\min G^K(x) = \max (u \cdot b).$$

Таким образом, оптимальное значение изобарно-изотермического потенциала Коржинского может быть выражено через химические потенциалы компонентов системы:

$$G^K(x) = u \cdot b = \sum_i b1_i u1_i + \sum_j y2_j \mu2_j.$$

Изобарно-изотермический потенциал Коржинского с неравным давлением на фазы. Минимизация потенциала G_P^K подразумевает задание различных давлений на фазы системы. В целом схема минимизации потенциала $G^K(x)$ не изменяется, вводятся только различные значения давлений на поровые флюиды P_F и на минеральные фазы P_M .

Изохорно-изотермический потенциал Коржинского. Принимая постулат неизменности объема пород, мы приходим к необходимости минимизации изохорно-изотермического потенциала Коржинского. Разработанный нами численный метод минимизации потенциала Гельмгольца, основанный на идее параметрической минимизации изобарно-изотермического потенциала, используем в случае применения изохорно-изотермического потенциала Коржинского.

Минимизация изохорно-изотермического потенциала Коржинского сводится к решению задачи

$$\min \{A^K(x)/P \in D_P^0, A1 \cdot x = b1; x \geq 0\}.$$

Поиск давления P проводится в пределах заранее заданного интервала

$$D_P^0 = \{P/P1 \leq \hat{P} \leq P2\},$$

где $P1, P2$ – нижняя и верхняя границы области определения давления $\hat{P}$.

Минимизация скалярной непрерывной функции потенциала Коржинского в изохорных условиях (A^K) производится при известных температуре T_0 , объеме V_0 , векторе химического состава инертных компонентов $b1$ и векторе химических потенциалов вполне подвижных компонентов $\mu2$ и направлена на нахождение равновесного давления P , мольного количества вполне подвижных компонентов $y2$ и количественного состава зависимых компонентов системы x . Для этого должна быть решена задача:

$$\hat{P} = \arg \min \{f_A(P)/x \in M^0(A), P_0 \in D_P^0\},$$

$$\hat{x} = \arg \min \{G^K(x)/x \in X(A), P = \hat{P}\},$$

$$\hat{y2} = \arg \min \{G^K(x)/x \in X(A), P = \hat{P}\}.$$

Нахождение давления P сводится к однопараметрической задаче минимизации функции

$$f_A(P) = |V - V_0|$$

по параметру давления. Минимум функции $f_A(P)$ определен на множестве

$$M^0(A) = \bigcap_{P_0 \in D_P^0} M^*(A),$$

где $M^*(A) = \text{Arg} \min \{G^K(x)/x \in M1\}, P_0 \in D_P^0$.

Множество точек x , удовлетворяющих условиям баланса ограничений, при минимизации функции $A^K(x)$ с фиксированным давлением $P_0 \in D_P^0$:

$$X(A) = \{x/x \in M1, V - V_0 = 0\}, T = T_0, P = P_0.$$

Несходимость V к V_0 может свидетельствовать либо об ошибке в постановке задачи (неверно задана область поиска давления D_P^0), либо о моделировании частных типов метасоматического замещения: образование пустот ($V < V_0$) или метасоматическое разбухание породы ($V > V_0$).

Изохорно-изотермический потенциал Коржинского с неравным давлением на фазы. При минимизации изохорно-изотермического потенциала Коржинского с неравным давлением на фазы к факторам состояния добавляется давление на поровые флюиды P_F . Система, по сути, становится псевдоизохорической, поскольку давление на некоторые ее фазы принимается постоянным.

Необходимо решить задачу

$$\min \{A_P^K(x)/P_M \in D_P^0, A1 \cdot x = b1; x \geq 0\}.$$

Метод аналогичен минимизации потенциала A^K , за исключением того, что определяется не общее давление P , а давление на минералы P_M в пределах заранее заданного интервала

$$D_P^0 = \{P_M/P1 \leq \widehat{P_M} \leq P2\},$$

где $P1, P2$ – нижняя и верхняя границы области поиска давления $\widehat{P_M}$.

Вычислительная процедура метода минимизации потенциала Коржинского встроена в программный комплекс “Селектор” в виде специального программного модуля, с помощью которого может осуществляться моделирование в открытых по Коржинскому системах с вполне подвижными компонентами в исследованиях, связанных с проблемами метаморфизма и метасоматоза, в изучении моделей минералообразования и пегматитообразования, локальной метаморфической дифференциации, включая процессы мигматизации.

2.2.2. Многорезервуарная динамика

Постановка и решение задач на полное, частичное, промежуточное и/или метастабильное равновесие – это только начальный этап освоения методов моделирования минимизацией термодинамических потенциалов [Карпов, 1981; Карпов и др., 1995; Чудненко и др., 1999; Karpov et al., 1997]. Научившись формировать модели отдельных систем и рассчитывать в них равновесия, исследователь неизбежно приходит к мысли о необходимости создания не только моделей отдельных систем, а имитационных моделей самих процессов. А любой процесс в природе (так же как в технологических системах) – это взаимодействие нескольких сопряженных систем, объединенных в мегасистемы. Под мегасистемой понимается термодинамическая система, включающая несколько открытых химически взаимодействующих мультисистем [Чудненко и др., 1987]. Если каждую систему

в мегасистеме называть резервуаром, то динамику мегасистем можно называть “резервуарной”. Такая терминология имеет широкое распространение в различных предметных областях, и мы будем использовать ее в настоящей работе.

2.2.2.1. Основные положения

С помощью методов математического программирования [Карпов, 1981] можно получить ясное функциональное описание физико-химических моделей взаимодействующих открытых систем различного типа как интегрального единства совокупности систем с дифференциальной подвижностью компонентов, т. е. физико-химических моделей мегасистем. Алгоритм расчета стабильности в мегасистемах опирается на принцип декомпозиции – разделение мегасистемы на составляющие части с сохранением всех имеющихся взаимосвязей. В создании и реализации такого алгоритма должна быть решена проблема построения моделей мегасистем, эволюционирующих во времени и пространстве. В случае, если отсутствует количественная информация о скоростях превращения и транспортировки (перемещения), решение возможно хотя бы в качественной форме, в режиме последовательной смены событий в условных (относительных) единицах времени и пространства.

Вероятно, в силу интуитивного понимания этой особенности многих геохимических процессов развитие исследовательской мысли пошло по пути разработки моделей “геохимических циклов” отдельных элементов, прежде всего C , S , P , N [Гаррелс, 1975]. Построенные в связи с этим математические модели сводятся к системам дифференциальных уравнений баланса масс в резервуарах. Параметрами таких уравнений являются скорости переноса, массы резервуаров, а также коэффициенты разделения элементов между резервуарами и потоками. Данный подход принципиально ограничен формальным характером коэффициентов разделения, которые необходимо оценивать косвенно или эмпирическим путем, часто сделать это трудно или невозможно. Кроме того, модель геохимического цикла не дает возможности учитывать влияние валового химического состава резервуара на поведение изучаемого элемента, т. е. влияние циклов отдельных элементов друг на друга. Особенно сильно такие ограничения осложняют моделирование эволюции состава резервуаров и потоков во времени, если система не пришла в стационарное состояние [Lasaga, 1981].

В последнее время интенсивно развиваются методы моделирования тепло- и массопереноса в “непрерывных” неравновесных системах [Шарапов, 1992; Lichtner, 1988; Кнапп, 1989]. Подобные модели сводятся к системам дифференциальных уравнений в частных производных, решаемым на ЭВМ численными методами. Уравнения учитывают диффузию, фильтрацию, адвекцию вещества, пористость, проницаемость и теплопроводность среды, градиенты температуры и давления. Химическое взаимодействие описывается набором уравнений для заранее заданного списка химических реакций (обычно с учетом их кинетики). Однако, как справедливо отметил Р. Кнапп [Кнапп, 1989], упомянутые мощные и математически строгие методы применительно к природным системам часто оказываются

нереализуемыми, поскольку требуют гигантских объемов компьютерных вычислений. С нашей точки зрения, их принципиальный недостаток состоит в необходимости явного задания списка возможных химических реакций.

Использование мегасистемного подхода в методах минимизации термодинамических потенциалов на практике имело различные схемы построения моделей реальных физико-химических процессов.

Модель степени протекания процесса [Карпов, 1981] в данном контексте представляется как мегасистема, состоящая из одного резервуара с производством (поглощением) групп подвижных фаз или независимых компонентов по некоторому временному закону. Таким способом можно исследовать смену равновесного фазового состава системы в соответствии с изменением ее валового состава (например, изучать “кислородную” эволюцию системы, строить диаграммы растворимости).

Проточный реактор – это мегасистема, состоящая из одного резервуара, в котором существует производство водной фазы определенного состава и одновременно ее поглощение с такой же скоростью. Это позволяет проследивать изменение ассоциаций в количестве твердых фаз во времени по мере протекания реакций со все новыми количествами “прокачиваемого” раствора, например, при моделировании процессов выветривания, метасоматоза, гидротермального рудообразования, а также в химической технологии.

Последовательный реактор – совокупность последовательно связанных потоками водного раствора проточных реакторов [Гричук и др., 1985, 1998; Чудненко и др., 1999; Борисов, 2000]. Данная схема широко применяется для моделирования развития кор выветривания, метасоматической зональности, гидротермального рудообразования и т. д.

Замкнутая пара резервуаров, несмотря на ее простоту, пригодна для моделирования процессов биметасоматоза, рудообразования, конвективных гидротермальных систем [Кулик и др., 1992].

В изолированных мегасистемах перераспределение вещества происходит самопроизвольно вследствие выравнивания (сглаживания) химических потенциалов независимых компонентов между смежными, изначально термодинамически несовместимыми системами. В таких мегасистемах направление потоков не устанавливается внешней средой, а самоопределяется по перепадам (градиентам) химических потенциалов независимых компонентов на каждом элементарном шаге эволюционного процесса. Некоторые вопросы эволюции изолированных мегасистем и возможного подхода к их моделированию рассматривались в наших публикациях [Чудненко и др., 1988; Карпов и др., 1991].

В настоящей работе изучаются мегасистемы, эволюция которых происходит при воздействии внешних управляющих факторов: входными потоками вещества и/или энергии и их стоками. В геохимии, теории рудообразования, химической технологии достаточно часто возникает потребность в моделировании “открытых” систем и процессов, весьма далеких от равновесия из-за потоков энергии, поддерживаемых внешними источниками.

Наиболее ярким примером такого рода систем можно считать совокупность внешних оболочек Земли (океан–атмосфера–биосфера–осадочный слой литосферы), которые могут рассматриваться как “резервуары”, через которые происходит интенсивная диссипация двух встречных потоков энергии – солнечной и глубин Земли. Это приводит к существованию мощных потоков вещества (прежде всего, водной фазы) между резервуарами, химический состав которых определяется динамическим равновесием между потоками. В мегасистеме “открытого” типа, в принципе, не существует общий критерий стабильности, применимый к “изолированным” мегасистемам: в зависимости от структуры потоков ее суммарный термодинамический потенциал может как расти, так и уменьшаться.

В известных нам моделях резервуарной динамики с использованием метода констант равновесия собственно физико-химическая эволюция описывается фиксированным набором химических реакций, т. е. рассматривается изначально определенный сценарий протекания процесса, жестко заданный списком стехиометрических уравнений реакций. Это очень серьезное ограничение.

Оптимальный путь эволюции мегасистемы не может быть с полной определенностью предвосхищен. Физико-химическая магистраль развития устанавливается по ходу самого процесса. Во временном интервале функционирования мегасистемы могут осуществляться те реакции, механизм которых не был известен. Более того, неизвестно – будет иметь место эта реакция или другая. Пропуск какой-либо реакции или неправильное, ошибочное ее предугадывание может свести на нет все построение, весь первоначально заданный сценарий. К тому же, в методе констант расчеты химических превращений проводятся в системах, в которых уже известны те фазы, которые будут в равновесии. Но в геохимических моделях следует определить равновесие (или частичное равновесие) в мультисистемах, т. е. в таких системах, в которых список фаз, потенциально возможных в равновесии, превышает (в десятки раз) число независимых компонентов. Какие же фазы и составляющие их зависимые компоненты будут находиться в равновесии на данном шаге динамического процесса, как раз и требуется определить. Все это приводит к тому, что в методе констант в полной мере не принимаются во внимание обратные связи между локально-временным равновесием и обменными потоками между резервуарами, а сами потоки не индивидуализируются по фазовому и компонентному составу.

По сравнению с подходом, основанным на стехиометрических уравнениях и константах равновесия, метод минимизации термодинамических потенциалов обладает значительно большими возможностями объединения моделей динамики и химического взаимодействия в мегасистемах, состоящих из резервуаров, связанных между собой и с окружающей средой прямыми, обратными и сквозными потоками вещества и энергии. Исходными предпосылками такого объединения являются следующие положения:

- резервуары, из которых состоит мегасистема, характеризуются быстрым (относительно скоростей переноса вещества между ними) перемешиванием и достижением полного, метастабильного или частичного равновесия в пределах всего их объема или выделенных частей объема;

- резервуары в зависимости от моделируемых условий могут иметь различные независимые факторы состояния и, следовательно, иметь возможность минимизации соответствующих термодинамических потенциалов;

- массоперенос между резервуарами осуществляется в виде потоков физически индивидуализированных фаз: жидкой, газообразной и твердой. Возможно включение в поток и отдельных зависимых компонентов. Каждый поток обладает своей скоростью переноса, которая может зависеть от массы резервуара-источника и его состава, изменяющихся на каждом шаге динамического процесса;

- внутри любого резервуара возможно производство или поглощение зависимых компонентов, фаз и/или всех либо отдельных независимых компонентов, а также изменение T – P -условий по времени, обусловленных как внешними, так и внутренними факторами состояния (смещение, разогревание, изохорический нагрев) в каждой системе-резервуаре;

- ограничения на изменения свободной энергии (или других термодинамических характеристик, например, энтропии и энтальпии) мегасистемы в процессе ее эволюции вводятся или не вводятся в зависимости от начальных директив имитационной модели. Потоки вещества и энергии, связывающие мегасистему с окружающей средой (с внешними управляющими параметрами), задают оптимальную магистраль ее эволюции или вносят возмущающее воздействие;

- развертка физико-химической эволюции мегасистемы во времени и пространстве представляется в виде последовательной цепи условий полного, метастабильного и/или частичного термодинамического равновесия в резервуарах в координатах кинетических и динамических управляющих факторов эволюции. Под кинетикой подразумевается эволюция физико-химических процессов во времени, а под динамикой – во времени и в пространстве. Модельный образ динамики в пространстве задается соответствующей нумерацией сопряженных резервуаров в границах единой мегасистемы. Потоки движутся “по номерам” согласно принятому сценарию процесса, при этом каждый поток может иметь свой индивидуальный сценарий сопряжения резервуаров.

Моделирование производится по двухуровневому алгоритму. Вначале, на верхнем уровне, вычисляются те изменения в резервуарах, которые функционально зависят от кинетических и динамических параметров. Затем производится расчет равновесия в резервуарах с учетом тех изменений, которые произошли в результате реализации верхнего уровня алгоритма. В каждом шаге, состоящем из двух уровней, определение равновесия дает представление о состоянии резервуаров в их неравновесной эволюции, управляемой заданными потоками вещества и энергии, характеристики которых могут изменяться в процессе имитационного моделирования. Например, термодинамическое равновесие контролирует заранее непредсказуемое появление новых фаз или исчезновение старых.

Таким образом, в методе минимизации реализуется конструктивный подход – соединение и согласование методов равновесной термодинамики с кинетикой и динамикой физико-химических процессов.

Комбинированный подход, в котором совмещаются два функциональных ограничения единого эволюционного процесса – кинетика и термодинамика, находит сейчас многих сторонников в геохимии и в других, не геохимических областях научного и практического применения физико-химии [Коржинский, 1957, 1982; Карпов, 1981; Борисов, Шваров, 1992; Кулик и др., 1992; Френкель, 1992; Чудненко и др., 1999; Barton et al., 1963; Ghiorso, 1985; Ghiorso, Carmichael, 1985; Lichtner, 1988]. Такая тенденция закономерна. Рациональное сопряжение кинетики и термодинамики позволяет в новом синтетическом качестве использовать отдельные преимущества кинетического и термодинамического отображения сложных процессов и в то же время преодолевать их отдельные недостатки.

2.2.2.2. Базовая структура модели динамической мегасистемы

Входные данные, с помощью которых формируются модели динамических мегасистем, содержат описание структуры мегасистемы и сценариев переноса вещества между резервуарами.

Введем набор обозначений, с помощью которых можно дать ясное и наглядное представление о несущем каркасе динамических мегасистем и алгоритмов их функционирования.

1. $n(R)$ – число дискретных интервалов времени (число “единиц времени”) в реальных или относительных шкалах,

$$R = \{r/0, 1, \dots, r, \dots, n(Q)\},$$

где R – конечное множество дискретных интервалов времени. В зависимости от используемого алгоритма процесс эволюции динамических мегасистем может начинаться либо со стартового времени $r = 0$ (стадия предварительного расчета исходных составов резервуаров), либо со времени $r = 1$ (последовательный реактор).

2. $n(Q)$ – число систем (резервуаров) в динамической системе,

$$Q = \{q/0, 1, \dots, q, \dots, n(Q)\},$$

где Q – конечное множество систем в мегасистеме. Внешняя среда обозначается нулевым резервуаром, $q = 0$. У каждой системы в мегасистеме может быть своя внешняя среда.

3. $v(q, r)$, $q = 0, 1, \dots, n(Q)$, $r = 0, 1, \dots, n(R)$ – степень протекания процесса (или просто координата процесса в q -й системе на r -м интервале времени [Пригожин, Дефэй, 1966]). Обычно здесь имеются в виду процессы растворения, смешения, поступления вещества или энергии из окружающей среды, распада, разложения органики, реакции окисления–восстановления и т. п.

Сделаем краткое пояснение на элементарном примере. Пусть Φ_q – конечное множество фаз в q -й системе в r -м интервале времени:

$$\Phi_q = \{\alpha/1, \dots, \alpha, \dots, n(\Phi_q)\},$$

где α – фазовый индекс.

Обозначим через X_α^0 , $\alpha \in \Phi_q$ мольное количество α -й фазы в q -й системе в r -й интервал времени. Тогда, если, например, происходит растворе-

ние α -й фазы, то состояние q -й системы в $(r + 1)$ -й интервал времени будет соответствовать растворению $X_{\alpha}^0 \cdot v(q, r + 1)$ молей фазы α , а количество молей в нерастворившейся части фазы α в $(r + 1)$ -й интервал времени будет равно

$$X_{\alpha}^0(q, r + 1) = X_{\alpha}^0(q, r) - [X_{\alpha}^0(q, r) \cdot v(q, r + 1)].$$

Можно сказать, что $v(q, r + 1)$ есть число молей фазы α , участвующих в процессе взаимодействия (в данном случае процесса растворения) в $(r + 1)$ -м интервале времени.

Приращение $v(q, r)$ за один интервал времени рассчитывается по формуле

$$v(q, r + 1) = v(q, r) + v1(q, r + 1),$$

где $v1(q, r + 1)$ – приращение степени протекания процесса за $(r + 1)$ -й интервал времени.

Часто оказывается, что логарифмический масштаб пошагового изменения $v(q, r)$ более удобен в описании процесса взаимодействия. Чтобы перейти к логарифмической шкале, применяется формула

$$\xi(q, r + 1) = \xi(q, r) + \xi1(q, r + 1),$$

$$v(q, r + 1) = 10^{\xi(q, r + 1)}.$$

Например, когда исследуется процесс растворения, то в самом начале взаимодействия “вода–минералы” в раствор переходят незначительные количества минерала. Но по мере приближения системы “вода–минералы” к равновесию концентрация минеральных компонентов возрастает. Весь диапазон изменения содержания растворенного вещества в системе “вода–минералы” от начала процесса до приближения к состоянию равновесия лучше всего передается логарифмическим масштабом. Поэтому в самом начале процесса мы можем принять $\xi(q, r = 0) = -7$ и затем с шагом $\xi1(q, r) = 0.5$ промоделировать процесс растворения до состояния насыщения.

4. $n(P)$ – число групп подвижных фаз,

$$P = \{p/1, \dots, p, \dots, n(P)\}.$$

Группа подвижных фаз включает одну или несколько подвижных фаз, содержащихся в резервуаре-источнике и вытекающих из него в данный момент времени в конкретный резервуар-приемник (сток). Чаще всего, это водная фаза с растворенными в ней компонентами. Водный поток может, кроме того, содержать различные минеральные и органические взвеси. Другая распространенная подвижная фаза – газовая смесь вместе с пылевыми частицами. В качестве отдельной подвижной фазы можно рассматривать твердые фазы систем, например, эоловую пыль, вулканический пепел, техногенную аэрозоль. Магматические расплавы также являются подвижной фазой. Из данного резервуара могут вытекать несколько различных потоков групп подвижных фаз, причем в их состав может входить одна и та же фаза. В состав подвижной фазы могут быть включены не все компоненты конкретной фазы резервуара-источника, в предельном случае

подвижная фаза может состоять из одного компонента. Тем самым исследователь получает возможность предельно гибко формировать состав группы подвижных фаз, что имеет немаловажное значение в построении моделей диффузионного взаимодействия, метасоматоза с вполне подвижными по Коржинскому компонентами и т. д.

5. B – матрица исходных составов систем мегасистемы по независимым компонентам:

$$B^{r=0} = [b_{qi}^{r=0}], \quad q = 0, 1, \dots, q, \dots, n(Q), i = 1, \dots, n(N_q),$$

где $n(N_q)$ – число независимых компонентов в q -й системе; $b_{qi}^{r=0}$ – мольное количество независимого компонента i в q -й системе, когда $r = 0$;

$$b_q^{r=0} = (b_{q1}^{r=0}, \dots, b_{qi}^{r=0}, \dots, b_{qn(N_q)}^{r=0})^T,$$

$b_q^{r=0}$ – вектор мольных количеств независимых компонентов системы q .

6. A_{qk}^p – матрица связей потоков “вход-выход” p -й группы фаз:

$$A_{qk}^p = [\alpha_{qk}^p], \quad p \in P, q, k \in Q.$$

Рассмотрим структуру матрицы A_{qk}^p (рис. 2.2). Элемент матрицы A_{qk}^p число α_{qk}^p позволяет задавать связь между q -м и k -м резервуарами, при этом первый индекс обозначает резервуар-источник, второй – резервуар-приемник. Так, относительно q -го резервуара α_{qk}^p задает выходящий поток из резервуара q в резервуар k , а α_{kq}^p – входящий поток в резервуар q из резервуара k . Таким образом, в матрице A_{qk}^p вход от выхода отличается перестановкой индексов. Чтобы добиться однозначности в формальном описании, введем следующие обозначения: α_{qk}^p – выход из q -го резервуара, β_{kq}^p – вход ($\beta_{kq}^p = \alpha_{kq}^p$) в q -й резервуар.

Числа α_{qk}^p и β_{kq}^p показывают, какая часть p -й группы подвижных фаз в системах q и k во временном интервале r переходит из системы q в систему k и из системы k в систему q .

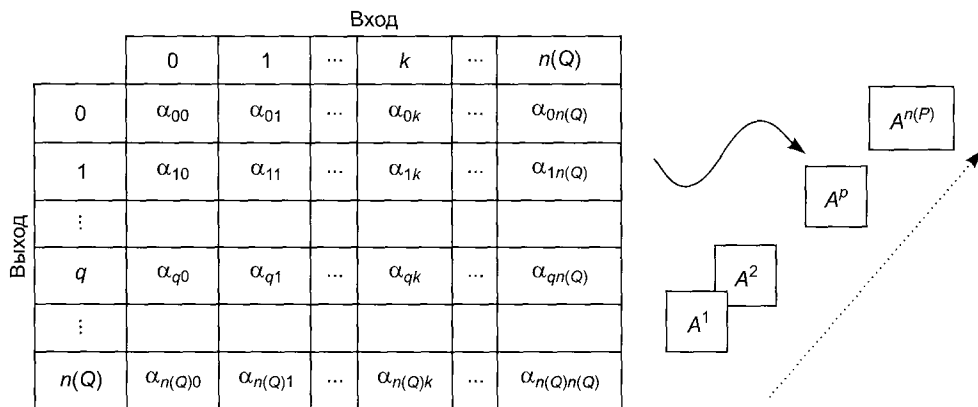


Рис. 2.2. Структура матрицы A_{qk}^p .

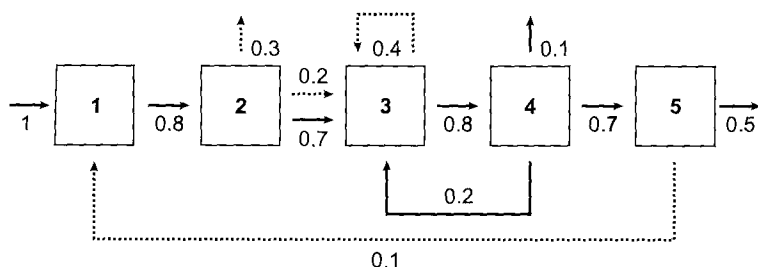


Рис. 2.3. Схема сопряжения пяти систем в мегасистеме потоками из двух групп подвижных фаз $n(Q) = 5$ и $n(P) = 2$.

Сплошные линии – потоки первой группы подвижных фаз, пунктирные – потоки второй группы фаз; цифры у стрелок – числовые значения $\alpha_{qk}^1, \beta_{kq}^1, \alpha_{qk}^2, \beta_{kq}^2$ в матрицах A_{qk}^1 и A_{qk}^2 ; цифры в квадратах – номера систем в мегасистеме.

Простейшая иллюстрация поможет лучше понять структуру матрицы $A_{qk}^p, p \in P$, с помощью которой формируется связь потоков и систем в мегасистеме.

Пусть мегасистема (пример чисто условный) состоит из пяти систем, связанных между собой потоками из двух групп фаз (рис. 2.3).

На рис. 2.4 показаны матрицы A_{qk}^1 и A_{qk}^2 с цифровыми значениями $\alpha_{qk}^1, \beta_{kq}^1, \alpha_{qk}^2, \beta_{kq}^2$. Этот пример наглядно иллюстрирует, каким образом формируется модель систем в мегасистеме и связывающих их потоков. Напоминаем, что внешняя среда задается нулевым резервуаром.

7. Составы входных и выходных потоков, дифференцированные по группам подвижных фаз в каждой системе:

$$(b_{\beta}^p)_q^r = \sum_{k=0}^{n(Q)} [\beta_{kq}^p]^r \cdot (b_k^p)^r, \quad p \in P, \quad r \in R, \quad q, k = 0, 1, \dots, n(Q), \quad (2.77)$$

где $(b_k^p)^r$ – вектор мольных количеств независимых компонентов размерности $n(N_q)$ p -й группы подвижных фаз в k -й системе на r -м интервале време-

		Вход					
		0	1	2	3	4	5
Выход	0		1				
	1			0.8			
	2				0.7		
	3					0.8	
	4	0.1			0.2		0.7
	5	0.5					

		Вход					
		0	1	2	3	4	5
Выход	0						
	1						
	2	0.3			0.2		
	3				0.4		
	4						
	5		0.1				

Рис. 2.4. Числовые значения макрокинетических коэффициентов иллюстративного примера мегасистемы, состоящей из пяти систем с потоками из двух групп подвижных фаз.

Слева – матрица A_{qk}^1 (первая группа подвижных фаз), справа – матрица A_{qk}^2 (вторая группа подвижных фаз).

ни; $(\beta_{kq}^p)^r$ – макрокинетический* коэффициент переноса p -й группы подвижных фаз из системы k в систему q на r -м интервале времени; $(b_\beta^p)_q^r$ – суммарное мольное количество вещества по независимым компонентам p -й группы подвижных фаз, привнесенных в q -ю систему за r -й интервал времени;

$$(b_\alpha^p)_k^r = \sum_{q=0}^{n(Q)} [(\alpha_{qk}^p)^r \cdot (b_q^p)^r], \quad p \in P, \quad r \in R, \quad q, k = 0, 1, \dots, n(Q), \quad (2.78)$$

где $(b_q^p)^r$ – вектор мольных количеств независимых компонентов размерности $n(N_q)$ p -й группы подвижных фаз в q -й системе на r -м интервале времени; $(\alpha_{qk}^p)^r$ – макрокинетический коэффициент переноса p -й группы подвижных фаз из системы q в систему k на r -м интервале времени; $(b_\alpha^p)_k^r$ – суммарное мольное количество вещества по независимым компонентам p -й группы подвижных фаз, перемещенных из системы q за r -й интервал времени.

2.2.2.3. Два алгоритма имитационного моделирования резервуарной динамики

Эволюционная динамика мегасистем с заданной структурой взаимодействия систем и потоков с величинами макрокинетических коэффициентов описывается двумя алгоритмами, представляющими композицию операторов, которыми аппроксимируются элементарные действия на каждом интервале времени.

В первом алгоритме в единицу времени совершаются два действия одновременно во всех системах мегасистемы.

Первое действие: рассчитывается равновесие во всех системах. Равновесие может быть полным, метастабильным и/или частичным. Какой вид равновесия будет реализовываться – устанавливается исходными условиями имитационной модели. Кроме того, учитываются массовые балансы тех веществ, которые остаются химически не прореагировавшими: минеральная и органическая взвеси, незамещенная порода, ксеногенный материал.

Второе действие: осуществляется перенос из k -х систем в q -е и, наоборот, из q -х систем в k -е согласно заданной структуре систем и потоков, а также макрокинетических коэффициентов переноса α_{qk}^p и β_{kq}^p .

Таким образом, если первое действие обозначить условно буквой E (equilibrium), а второе tr (transfer), то первый алгоритм можно представить в виде следующей цепочки действий во времени:

Время	$r = 0$	$r = 1$	...	$r = n(R) - 1$	$r = n(R)$
Действие	$E \rightarrow tr$	$E \rightarrow tr$	...	$E \rightarrow tr$	E

* Под макрокинетикой мы будем понимать определение зависимости количества вещества в резервуарах от скоростей его поступления и выведения. Макрокинетика описывает наиболее существенные особенности прохождения вещества через резервуары без углубленного анализа нелимитирующих механизмов кинетических превращений. Вместе с тем в макрокинетическом подходе учитываются основные лимитирующие процессы химических взаимодействий, таких как растворение, разложение органического вещества, осаждение, окислительно-восстановительные реакции, смешение растворов и т. п. Эти процессы могут описываться в относительном и/или реальном масштабе времени.

Общая схема алгоритма складывается из последовательности операций:

1. В “нулевое” время $r = 0$ устанавливаются исходные составы систем мегасистемы – векторы $b_q^{r=0}$ размерности $n(Q_q)$.

2. Рассчитываются равновесия в $n(Q)$ системах.

3. По формулам (2.77), (2.78) определяются суммарные молярные количества веществ по независимым компонентам по группам подвижных фаз, перемещаемых из систем k в системы q и, наоборот, из систем q в системы k , т. е. $(b_\alpha^p)_q^r$ и $(b_\beta^p)_k^r$.

4. Рассчитываются векторы молярных количеств независимых компонентов b_q^{r+1} в $n(Q)$ системах:

$$b_q^{r+1} = b_q^r + \sum_{p=1}^{n(P)} (b_\beta^p)_q^r - \sum_{p=1}^{n(P)} (b_\alpha^p)_q^r, \quad q \in Q, \quad r \in R. \quad (2.79)$$

5. Вычисляются энергетические параметры всей мегасистемы: свободная энергия Гиббса и Гельмгольца, энтальпия, внутренняя энергия, энтропия и объем, а также массовая и объемная плотности этих параметров.

6. Проверка критериев стабильности – выход на стационарный режим.

7. Если исчерпано заданное число интервалов времени, то выход на окончание процесса, если нет, то действие продолжится с операции 2.

Во втором алгоритме порядок действия определяется последовательностью пронумерованных систем: 1, 2, ..., q , ..., $n(Q)$ и схемой взаимодействия систем и потоков, заданной матрицей. По временной шкале эволюция мегасистемы происходит в течение $n(R)$ циклов, где $R = \{r/1, \dots, r, \dots, n(R)\}$.

В каждый r -й цикл осуществляется последовательный (по номерам) расчет равновесий в каждом из резервуаров мегасистемы с учетом всех входящих в резервуар потоков групп подвижных фаз из всех сопряженных резервуаров. Расчет входящих в q -й резервуар потоков производится согласно матрице связей систем A_{qk}^p и макрокинетических коэффициентов β_{kq}^p . Входящие потоки в резервуар q из резервуаров с большими номерами в первом цикле не учитываются. В дальнейшем потоки, задаваемые макрокинетическими коэффициентами β_{kq}^p (где $k > q$), берутся из предыдущего временного цикла.

Весь процесс продолжается до исчерпания всех R циклов. Как и в первом алгоритме, между r -м и $(r + 1)$ -м циклами может встраиваться управляющий оператор, пересчитывающий макрокинетические коэффициенты матрицы A_{qk}^p .

С помощью разработанного динамического блока моделируются физико-химические процессы в совокупности взаимодействующих между собой систем-резервуаров. Системы в мегасистеме могут быть связаны прямыми и обратными (рециркуляционными) потоками вещества и энергии. Эволюция мегасистемы управляется внешними факторами состояния окружающей среды – входными потоками вещества и/или энергии и их стоками. В мегасистеме, изолированной от внешнего воздействия, стабильное состояние устанавливается самопроизвольно (согласно второму началу термодинамики).

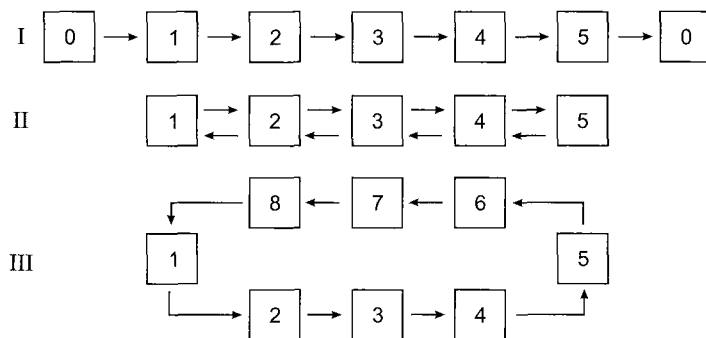


Рис. 2.5. Различные схемы сопряжения потоков и систем по второму алгоритму:

I – простая последовательность с входом в первую систему из внешней среды и выходом во внешнюю среду из последней системы – проточный реактор; II – последовательность с возвратом между смежными системами; III – замкнутая конвективная ячейка – круговорот.

Примечание. Между r -м и $(r + 1)$ -м интервалами может работать специальный, встроенный в алгоритм оператор, который пересчитывает макрокинетические коэффициенты α_{qk}^p и β_{kq}^p , если по условиям сценария имитационной модели эти коэффициенты не являются постоянными величинами и их изменение задается внешним управлением.

Невозможно заранее включать в программу готовые варианты сценариев резервуарной динамики. В каждой формируемой модели есть свои отличительные особенности, которые невозможно учесть в списке типовых сценариев эволюции мегасистемы. В предлагаемом подходе структура имитационной модели динамической мегасистемы формируется по принципу конструктора – комбинированием из унифицированного набора базовых составных частей и директивных параметров. Пользователю предоставляется широкий выбор заранее не запрограммированных возможностей самостоятельного формирования разнообразных вариантов агрегирования систем и соединяющих их потоков в мегасистемы.

На рис. 2.5 представлены три различных варианта сопряжения потоков и систем, которые могут использоваться в имитационных экспериментах. В принципе, могут быть сконструированы и любые другие схемы сопряжения.

2.3. Обратные физико-химические задачи

Обратные задачи связаны с определением параметров прямых задач математического программирования. В целом такое деление условно, и не всегда может быть проведена четкая граница, что относить к прямым, а что к обратным задачам. Но в тех случаях, когда имеется четко сформулированная, теоретически обоснованная и практически востребованная проблема, описываемая в терминах математического программирования, такое разделение можно признать не только однозначным, но и весьма полезным в плане решения конкретных прикладных задач. Именно так обстоит дело в нашем случае.

Под обратными задачами термодинамического моделирования будем понимать задачи, обеспечивающие определение физико-химических параметров среды минералообразования и термодинамические характеристики индивидуальных веществ по той эмпирической информации, которой располагают геохимия, петрология и смежные области знания [Карпов, 1981].

Рассмотрим независимые факторы состояния задачи минимизации свободной энергии Гиббса, поскольку минимизация других термодинамических потенциалов в нашем подходе основана на параметрической минимизации именно этого термодинамического потенциала. Входными параметрами этой задачи являются температура, давление, вектор химического состава системы и список потенциально возможных в равновесии фаз и компонентов с эмпирическими функциями, заменяющие неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов системы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню.

В связи с этим можно выделить следующие четыре класса обратных физико-химических задач.

1. Нахождение температуры и давления по равновесному фазовому составу системы (задача геотермобарометрии). Под фазовым составом подразумеваются данные о мольных количествах зависимых компонентов и мольных количествах фаз в равновесном составе системы. Термодинамические характеристики зависимых компонентов предполагаются известными.

2. Расчет неизвестных термодинамических характеристик зависимых компонентов по их известным содержаниям или по известным термодинамическим свойствам другой части зависимых компонентов.

3. Определение стехиометрических формул сложных химических соединений.

4. Расчет химического состава системы. Температура, давление и термодинамические характеристики зависимых компонентов должны быть точно определены.

В действительности в термодинамических расчетах востребованы в основном задачи первых двух классов. Определение стехиометрической формулы химического вещества предполагает, что нам известно значение свободной энергии образования вещества и при этом не известен его точный химический состав, что на практике бывает достаточно редко. Также и определение химического состава системы обычно является первичным по отношению к расчету ее точного компонентного состава, а не наоборот.

Остановимся подробнее на обратных задачах первого и второго класса, которые играют исключительно важную роль в геохимии и петрологии. Дальнейшее развитие теории эндогенного и гипергенного минералообразования во многом зависит от повышения точности оценок физико-химических параметров минералообразования, а также от расширения фонда надежных термодинамических характеристик индивидуальных веществ.

2.3.1. Задача геотермобарометрии

В геохимии и петрологии наряду с “петрогенетическими сетками” температура и давление определяются по коэффициентам распределения

компонентов в сосуществующих минералах. Постановка таких задач геотермобарометрии, их решение и петрологические приложения за последнее полвека рассматривались во многих отечественных и зарубежных публикациях [Перчук, 1970; Авченко, 1977, 1990; Фонарев и др., 1989; Графчиков, Фонарев, 1990; Аранович, 1991; Бакшеев, 1991; Berg, 1977; Carswell, Gibb, 1980; Newton, Haselton, 1981; Harris et al., 1982].

Коэффициенты распределения в многокомпонентных системах, к которым в большинстве случаев относятся метаморфические и метасоматические породы, зависят от изменения температуры, общего давления и валового химического состава. С целью теоретического упрощения обратных задач геотермобарометрии в практические разработки вводят предположение о независимости ряда индикаторных коэффициентов распределения от вариаций валового химического состава породы (или изменения компонентного состава всех сосуществующих фаз парагенезиса) в некоторых пределах. Установить границы пределов не всегда возможно, особенно в тех случаях, когда минеральные парагенезисы имеют сложный состав.

Понятно, что, создавая “эксплуатационные” геотермобарометры, помимо теоретических предпосылок руководствуются и чисто утилитарными соображениями, исходя из реальных информационных возможностей современной геохимии и петрологии. Учет всех осложняющих факторов стал бы непреодолимым препятствием на пути создания рабочих геотермобарометров. Это немаловажное и часто решающее обстоятельство нельзя упускать из вида, когда обсуждается вопрос о границах применимости, точности и надежности того или иного геотермобарометра.

Следует отметить, что создание эмпирических геотермобарометров на основе коэффициентов распределения в сосуществующих минералах является серьезным достижением геохимии и петрологии последних десяти лет. Здесь трудно было бы ожидать значительного прогресса, если бы геотермобарометрия ориентировалась только на экспериментальные материалы по твердым растворам минералов. Л.Л. Перчук [1970, 1973] и вслед за ним другие исследователи развили подходы, в которых в полной мере используется статистически обработанная и петрологически систематизированная информация о распределении компонентов в природных минеральных парагенезисах. Постоянный геологический контроль исключает появление слишком грубых ошибок и позволяет хотя бы приближенно наметить возможные области температур и давлений, в которых “работает” конкретный геотермобарометр.

Вместе с тем очевидно, что существующая теоретическая основа стехиометрической геотермобарометрии – зависимость коэффициентов распределения элементов в сосуществующих минералах от температуры и давления – со строгих термодинамических позиций не может быть признана удовлетворительной. Термодинамическая модель геотермобарометрии должна с самого начала строиться таким образом, чтобы в ней учитывалось влияние всех фаз, а в общем случае и всех зависимых компонентов минеральных систем. Необходимо использование той ценной информации, которая связана с изменением мольных количеств фаз парагенезиса, а не только с изменениями концентрации отдельных зависимых компонентов в

двух-трех сосуществующих минералах данного парагенезиса. Следует предусмотреть определение температуры и давления не по одному, а одновременно по нескольким минеральным парагенезисам, взятым, например, из одного и того же участка метаморфической толщи, в пределах которого температуру и давление можно принять постоянными. При этом обратные задачи должны ставиться не только в системах, но главным образом в мультисистемах, закрытых и открытых.

Компьютерная технология решения обратных задач физикохимии в геохимии и петрологии предъявляет определенные требования к уровню их формализации. Остановимся более подробно на теоретическом обосновании проблемы.

Задача геотермобарометрии в неравновесной совокупности минеральных систем с участием или без участия флюида может быть поставлена и решена как обратная задача выпуклого программирования [Карпов, Чудненко, 2002; Чудненко и др., 2007а].

Постановка задачи. Имеется множество экспериментальных точек или точек петрологических наблюдений (образцов) K . Каждая k -я экспериментальная точка и/или "точка наблюдения" представляет независимую термодинамическую систему. В одном отложении метаморфической толщи могут отбираться несколько различных минеральных парагенезисов, которые образовались при одних и тех же температуре и давлении. Различие минеральных парагенезисов вызвано различием химического состава переслаивающейся пачки метаморфических пород с разными минеральными парагенезисами. Естественно, что K может состоять и из одной точки. Но мы должны обратить внимание на то важное обстоятельство, что множество точек K рассматривается в обратной задаче как единый математический объект термодинамической модели.

Зададим область температур и давлений, которой принадлежат значения искомой температуры $\hat{T}$ и давления $\hat{P}$. Обозначим через $\theta^T = (T, P)$ двухэлементный вектор температуры и давления. Тогда априори заданную область можно обозначить $D_\theta^0 = \{\theta / \theta^- \leq \theta \leq \theta^+\}$, где $\theta^- = (T^-, P^-)^T$ и $\theta^+ = (T^+, P^+)^T$ – нижние и верхние границы задаваемых интервалов по температуре и давлению. Конечную выборку векторов θ из D_θ^0 обозначим через $D_\theta \subset D_\theta^0$. Для любого $\theta \in D_\theta$ оптимальное значение вектора x_θ^k – мольных количеств зависимых компонентов, и вектора X_θ^k – мольных количеств фаз в k -й системе, $k \in K$ (где K – конечное множество рассматриваемых систем), есть решение θ -й задачи выпуклого программирования:

$$\hat{x}_\theta^k = \arg \min \{G(x_\theta^k) / x_\theta^k \in M^K, \theta \in D_\theta\}, \quad (2.80)$$

где $G(x_\theta^k)$ – приведенный изобарно-изотермический потенциал k -й системы с фиксированным $\theta \in D_\theta$; $G(x_\theta^k)$ – выпуклая, скалярная, непрерывная функция x_θ^k . Детальная характеристика функции $G(x_\theta^k)$ с учетом асимметричной системы отсчета эмпирических функций изобарно-изотермических потенциалов зависимых компонентов дана в разд. 2.1. Элемент вектора

x_θ^k есть молярное количество зависимого компонента с индексом j в k -й системе в θ -м решении:

$$(x_j)_\theta^k, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_k, k \in K, \theta \in D_\theta, \quad (2.81)$$

где l_α – множество независимых компонентов в фазе α ; Φ_k – множество фаз k -й системы.

Элемент вектора X_θ^k – молярное количество фазы с индексом α в k -й системе в θ -м решении:

$$(X_\alpha)_\theta^k = \sum_j (x_j)_\theta^k, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_k, k \in K, \theta \in D_\theta.$$

Множество M^K определяется следующим образом:

$$M^K = \{x_\theta^k / A x_\theta^k = b^k, x_\theta^k \geq 0\}, \quad k \in K, \theta \in D_\theta, \quad (2.82)$$

где $A = \|a_{ij}\|$, $i \in N_k, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_k, k \in K$ – матрица стехиометрических коэффициентов k -й системы. Размерность матрицы A равна $n(N_k) \times n(L_k)$, где $L_k = \bigcup_{\alpha} l_\alpha, \alpha \in \Phi_k$ – множество независимых компонентов в k -й системе, $n(N_k)$ – размерность вектора b^k , элемент которого b_i^k – молярное количество независимого компонента с индексом i в k -й системе (N_k – множество независимых компонентов в k -й системе).

Каждой фиксированной точке из D_θ можно поставить в соответствие множество точек $M^*(x_\theta^k)$, в которых достигается минимум функции $G(x_\theta^k)$ на $M^K, k \in K$:

$$M^*(x_\theta^k) = \text{Arg min} \{G(x_\theta^k) / x_\theta^k \in M^K\}, \quad \theta \in D_\theta, k \in K.$$

Множество точек x_θ^k , в которых достигается минимум функции $G(x_\theta^k)$ на $M^K, k \in K$ для всех точек θ в их выборке D_θ определяется как пересечение $M^*(x_\theta^k), k \in K$:

$$M(x_\theta^k) = \bigcap_{\theta \in D_\theta} M^*(x_\theta^k), \quad k \in K. \quad (2.83)$$

Критериальная функция задачи может быть представлена в одном из следующих видов:

$$\begin{aligned} f(x_\theta^k) &= \sum_k \sum_{\theta} \omega^k (d^k - x_\theta^k)^2, \quad k \in K, \theta \in D_\theta, \\ F(X_\theta^k) &= \sum_k \sum_{\theta} \omega^k (D^k - X_\theta^k)^2, \quad k \in K, \theta \in D_\theta, \end{aligned} \quad (2.84)$$

где d^k, D^k – известные (наблюдаемые, экспериментально определенные или просто задаваемые) векторы молярных количеств независимых компонентов и фаз k -й системы соответственно.

Элемент вектора d^k есть молярное количество зависимого компонента с индексом $j: d_j^k, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_k, k \in K$; элемент вектора D^k есть молярное количество фазы с индексом $\alpha: D_\alpha^k, \alpha \in \Phi_k, k \in K$; ω^k – вектор нормирующих коэффициентов k -й системы, его размерность определяется как d^k или D^k соответственно. Будем полагать, что всегда $\omega^k > 0$.

В решении поставленной нами задачи ключевыми являются два утверждения: функции $f(x_\theta^k)$ и $F(X_\theta^k)$ строго выпуклы на $M(x_\theta^k)$; $M(x_\theta^k)$ –

многогранное ограниченное выпуклое множество. Доказательство этих утверждений дано в работе [Карпов, 1981].

Строгая выпуклость функций и выпуклость многогранного ограниченного множества $M(x_\theta^k)$ означает, что минимум функций (2.84) на множестве (2.83) будет достигаться в единственной оптимальной точке. Чтобы найти оптимальное значение вектора θ , т. е. те температуру и давление, которые минимизируют критериальные функции (2.84), нам необходимо решить обратную задачу выпуклого программирования. Наиболее просто обратная задача формулируется, если прямая задача представлена в параметрической форме. В нашем случае критериальные функции (2.84) есть алгоритмические функции двух параметров – температуры и давления. Тогда обратной задачей является задача идентификации параметров, т. е. поиск таких значений температуры и давления, которые минимизируют критериальные функции (2.84). Таким образом, чтобы найти оптимальные $\hat{T}$ и $\hat{P}$ мы должны минимизировать функции (2.84) на некотором конечном выборочном множестве оптимальных значений x_θ^k , индуцированных конечным выборочным множеством параметров $\theta \in D_\theta$:

$$\hat{\theta} = \arg \min \{f(x_\theta^k) / x_\theta^k \in M(x_\theta^k), \theta \in D_\theta\}; \quad (2.85)$$

$$\hat{x}_\theta^k = \arg \min \{G(x_\theta^k) / x_\theta^k \in M(x_\theta^k), \theta \in \hat{\theta}, k \in K\}, \quad (2.86)$$

где $\hat{\theta} = (\hat{T}, \hat{P})^T$.

Решение $\hat{x}_\theta^k$ (и $\hat{X}_\theta^k$) единственно, но это не означает, что решение относительно вектора параметров θ также будет единственным. Оптимальной точке $\hat{x}_\theta^k$ ($\hat{X}_\theta^k$) может соответствовать множество векторов θ . Неединственность решения относительно параметра θ может появиться в тех случаях, когда множество K состоит из одной простой системы, например, кварц–мусковит–дистен, характеризующейся на P – T -диаграмме областью устойчивости данного парагенезиса. Но эта область будет сужаться, если будут рассматриваться сразу несколько минеральных систем в одном участке метаморфической толщи. Если же наряду с минералами учитывать флюидную фазу, то единственность решения по температуре и давлению будет гарантирована почти всегда, поскольку даже небольшое изменение температуры и давления будет вызывать изменение состава флюидной фазы в одном и том же минеральном парагенезисе. Впрочем, с практической точки зрения, визуализация рисунка изолиний $f(x_\theta^k)$ или $F(x_\theta^k)$ в координатах T и P позволяет легко и надежно оценить характеристику решений, их многозначность или единственность.

2.3.2. Задача определения неизвестных термодинамических характеристик зависимых компонентов

Введем следующие обозначения, которые будут использоваться ниже:

$$J_g = \{j / j \in L / S_g, x_j > \varepsilon\},$$

$$J_w^0 = \{j / j \in L / S_w^0, x_j > \varepsilon\},$$

$$J_w = \{j / j \in L / S_w, x_j > \varepsilon\}.$$

Разобьем термодинамическую систему на две подсистемы – первую и вторую. Первую подсистему будем называть еще базовой подсистемой, а вторую – небазовой. Множество индексов зависимых компонентов первой и второй подсистем с $x_j > \varepsilon$, $j \in J$ обозначим J_1 и J_2 соответственно, так что

$$J = J_1 \cup J_2.$$

Потребуем выполнения обязательного условия: в базовой подсистеме содержатся *в физически значимых количествах все независимые компоненты всей системы*. Поэтому в качестве базовой подсистемы обычно выбирается водный раствор или высокотемпературная газовая фаза, равновесная с расплавом и минералами. Но в общем случае базовая подсистема может включать твердые фазы или различные сочетания твердых фаз, газовой смеси и водного раствора. Разбиение на базовую и небазовую подсистемы определяется задачами исследования и условиями существования системы.

2.3.2.1. Расчет свободной энергии образования Гиббса компонентов небазовой подсистемы по их известным содержаниям

В геохимических и петрологических исследованиях часто возникает необходимость расчета неизвестных значений свободной энергии образования Гиббса соединений по их известным содержаниям в системе. Пусть, например, в данных условиях температуры и давления мы знаем аналитический состав водного раствора, равновесного с минеральным парагенезисом. Требуется определить свободную энергию образования Гиббса минералов этого парагенезиса. Стехиометрический состав минералов предполагается известным. Если мы располагаем исходными термодинамическими данными, с помощью которых методом минимизации свободной энергии Гиббса можем рассчитать равновесный состав водного раствора, то задача определения свободной энергии образования Гиббса минералов также может быть решена. Рассчитав равновесие водного раствора, мы по численным значениям химических потенциалов независимых компонентов определим и свободную энергию образования Гиббса равновесных с водным раствором минералов. По такой же схеме можно определить свободную энергию образования зависимых компонентов силикатного расплава, равновесного с газовой фазой, содержащей все независимые компоненты, из которых состоит силикатный расплав.

Рассчитаем равновесие отдельно в базовой подсистеме. В условиях равновесия всей системы химические потенциалы независимых компонентов в первой и второй подсистемах будут иметь одно и то же значение. Поэтому по двойственным решениям базовой подсистемы можно рассчитать функции g_j , $j \in J_2$ зависимых компонентов второй, небазовой подсистемы, если нам известен их стехиометрический состав. Функции g_j , $j \in J_2$ рассчитываются по формулам, которые выводятся из уравнений (2.2), (2.8)–(2.12), (2.26)–(2.31):

$$g_j = RT \left[\sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 - \ln \gamma_j - \ln P - \ln \frac{x_j}{X_\alpha} \right], \quad i \in N, \quad j \in l_\alpha \cap J_g \cap J_2, \quad \alpha \in \Phi; \quad (2.87)$$

$$g_j = RT \left[\sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 - \ln \gamma_j - \ln 55.51 - \ln \frac{x_j}{X_w} + \ln \frac{x_{j_w}}{X_w} - t_j \right], \quad i \in N, j \in J_w^0 \cap J_2; \quad (2.88)$$

$$g_j = RT \left[\sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 - \ln \gamma_j - \ln \frac{x_j}{X_w} - t_{jw} \right], \quad i \in N, j = j_w \cap J_2. \quad (2.89)$$

В (2.87)–(2.89) $\hat{u}_i^1$ – приведенный химический потенциал независимого компонента с индексом i , рассчитанный минимизацией свободной энергии Гиббса базовой подсистемы.

В зависимости от того, какое равновесие (полное или метастабильное) достигается в базовой подсистеме, и от того, в каком равновесии между собой находятся первая и вторая подсистемы, вычисленные значения g_j могут характеризовать равновесное или метастабильное состояние небазовой подсистемы. Иначе говоря, необходимо принять во внимание конкретные термодинамические условия существования исследуемой системы.

2.3.2.2. Расчет свободной энергии образования Гиббса компонентов водного раствора

Особый интерес представляет определение g_k , $k \in J_w^0$ в водном растворе по известному мольному количеству x_k^0 , $k \in J_w^0$. Расчетная формула выводится из уравнений (2.2), (2.8)–(2.12), (2.26)–(2.31):

$$g_k = RT \left[\sum_i a_{ki} \hat{u}_i^1 - \ln \gamma_{j_k} - \ln 55.51 - \ln \frac{x_k^0}{X_w} + \ln \frac{x_{j_w}}{X_w} - t_j \right], \quad (2.90)$$

$$i \in N, k \in J_w^0, X_w = \sum_j x_j + x_k^0, j \in J_w, k \neq j.$$

Вначале рассчитываем равновесие системы без зависимого компонента с индексом k . Это предварительный шаг ($r = 0$). С помощью полученных значений $\hat{u}_i^1$, $i \in N$, x_{j_w} , X_w по идеальной модели ($\gamma_k = 1$) производится оценка $g_k^{r=0}$ по формуле (2.90).

Затем вновь минимизируется свободная энергия Гиббса системы, но уже с включенным зависимым компонентом k и его $g_k^{r=0}$ – это первый шаг ($r = 1$). Минимизация дает новое значение $x_k^{r=1} = f(g_k^{r=0})$. Начиная с первого шага, вычисляется коэффициент активности γ_k по одной из модификаций уравнения Дебая–Хюккеля (например, [Helgeson et al., 1981]).

Общая пошаговая схема записывается оператором

$$x_k^r = f(g_k^{r-1}),$$

где $f(g_k^{r-1})$ – оператор, символизирующий задачу минимизации свободной энергии Гиббса системы с g_k^{r-1} .

Введем критериальную функцию

$$f_g = \frac{|x_k^0 - x_k^r|}{x_k^r} \geq \varepsilon_g$$

и будем минимизировать ее процедурой половинного деления (или золотого сечения) на интервале

$$g_k^r \in [\underline{g}_k, \bar{g}_k],$$

где $\underline{g}_k$ и $\bar{g}_k$ – нижняя и верхняя границы возможных значений g^r ; ε_g – пороговое значение минимума f_g . Минимизация прекращается, когда $f_g \leq \varepsilon_g$. Численные значения ε_g определены эмпирически в пределах $10^{-2} \leq \varepsilon_g \leq 10^{-1}$.

Таким образом, можно записать

$$\hat{g}_k = \arg \min f_g,$$

где $\hat{g}_k$ – искомое значение g_k , $k \in J_w^0$, соответствующее известной величине x_k^0 , $k \in J_w^0$.

Рассмотренную выше схему поиска $\hat{g}_k$ можно значительно упростить, если воспользоваться той возможностью, которую предоставляет задача минимизации $G(\mathbf{x})$ с введением дополнительных ограничений на молярные количества зависимых компонентов. После предварительного и первого шагов вместо пошаговой минимизации f_g наложим на $x_k^{r=2}$ верхнее или нижнее ограничение, соблюдая следующее правило: если $x_k^{r=1} > x_k^0$, то на $x_k^{r=2}$ накладывается верхнее ограничение $x_k^{r=2} \leq x_k^0$; если $x_k^{r=1} < x_k^0$, то на $x_k^{r=2}$ накладывается нижнее ограничение $x_k^{r=2} \geq x_k^0$. Решая затем задачу минимизации с дополнительным нижним или верхним ограничением на $x_k^{r=2}$, по формуле (2.90) находим g_k . Такая процедура была использована в работе по оценке стандартного изобарно-изотермического потенциала образования нитрат-иона по химическому составу воды озера Байкал (см. разд. 4.4).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что использование формулы (2.90), так же как и (2.87)–(2.89), предполагает четкую идентификацию условий существования системы относительно реализации полного или метастабильного равновесия между базовой и небазовой подсистемами. Для формулы (2.90) зависимый компонент с индексом k можно рассматривать в качестве небазовой подсистемы, включенной в базовую подсистему водного раствора.

2.3.2.3. Определение концентраций компонентов раствора небазовой подсистемы по их известным изобарно-изотермическим потенциалам

Расчет химического равновесия в постановке выпуклого программирования позволяет в отдельных случаях по известным значениям свободной энергии образования Гиббса зависимых компонентов в фазах-растворах определить их возможные концентрации. С этой целью запишем формулы (2.87)–(2.89) таким образом, чтобы величины x_j , $j \in J_2$ функционально зависели от g_j , $j \in J_2$. Примем, что $X_\alpha = 1$, $\alpha \in \Phi_2$, где Φ_2 – множество фаз небазовой подсистемы. Кроме того, выполняется требование $n(l_\alpha) \geq 2$, $\alpha \in \Phi_2$. Зависимость x_j от g_j , $j \in J_2$ будет иметь следующий вид:

$$x_j = \exp \left[-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j - \ln P + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 \right], \quad i \in N, \quad j \in l_\alpha \cap J_g \cap J_2, \quad \alpha \in \Phi_2; \quad (2.91)$$

$$x_j = \exp \left[-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j - \ln 55.51 + \ln x_{j_w} + \frac{x_{j_w}}{X_w} - 1 + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 \right], \quad i \in N, \quad j \in j_w \cap J_2; \quad (2.92)$$

$$x_{j_w} = \exp \left[-\frac{g_{j_w}}{RT} - \ln \gamma_{j_w} - \ln P + \frac{1}{x_{j_w}} + x_{j_w} - 2 + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i^1 \right], \quad i \in N, \quad j_w \in J_w. \quad (2.93)$$

В формуле (2.93) x_{j_w} определяется последовательным приближением. На предварительном шаге полагаем $x_{j_w} = X_w$, что равносильно $t_{j_w} = 0$.

С помощью формул (2.91)–(2.93) можно определить вероятный состав водного раствора или высокотемпературного флюида, равновесного с минеральным парагенезисом, зависимые компоненты которого содержат летучие вещества H_2O , CO_2 , F, Cl, B, S, N. Минеральный парагенезис рассматривается в качестве базовой подсистемы. В заданных условиях T и P , минимизируя $G(\mathbf{x})$ базовой подсистемы, находим $\hat{u}_i^1$ и по известным g_j , γ_j , $j \in J_2$ определяем состав водного раствора или флюида, равновесного с данным минеральным парагенезисом.

2.3.2.4. Вычисление метастабильных изобарно-изотермических потенциалов и коэффициентов активности зависимых компонентов в задачах с дополнительными ограничениями

С помощью двойственных переменных z_j , $j \in L_S$, связанных с дополнительными ограничениями на зависимые компоненты системы (2.26), (2.27), можно рассчитать метастабильные значения изобарно-изотермических потенциалов и коэффициентов активности зависимых компонентов.

Пусть получено решение задачи G_0 минимизации свободной энергии Гиббса (2.6), (2.7). Тогда, согласно уравнениям (2.26), (2.27):

$$\sum_j a_{ij} u_i - v_j = z_j, \quad i \in N, \quad j \in L_S, \quad (2.94)$$

где z_j – двойственные переменные, связанные с функциональными ограничениями (2.22)–(2.25).

В равновесных решениях $z_j = 0$, в неравновесных $z_j \neq 0$. Далее нам понадобятся величины

$$\Delta g_j = v_j - \frac{g_j}{RT}, \quad j \in L,$$

где Δg_j в зависимости от системы отсчета будут определяться следующими выражениями:

$$\Delta g_j = \begin{cases} \ln \gamma_j + \ln P + \ln(x_j/X_\alpha), & j \in L \setminus S_w, \alpha \in \Phi, \\ \ln \gamma_j + \ln 55.51 + \ln(x_j/X_\alpha) - \ln(x_{j_w}/X_w) - (x_{j_w}/X_w) + 1, & j \in S_w^0, \\ \ln \gamma_j + \ln(x_{j_w}/X_w) - (X_w/x_{j_w}) - (x_{j_w}/X_w) + 2, & j = j_w. \end{cases}$$

Обозначим $g_j^M = g_j + RTz_j$, $j \in L$, где g_j^M – метастабильный изобарно-изотермический потенциал компонента с индексом j . Из соотношения

$$\sum_i a_{ij} u_i - \frac{g_j}{RT} - \Delta g_j = z_j, \quad i \in N, \quad j \in L$$

получаем явное аналитическое выражение метастабильного изобарно-изотермического потенциала зависимого компонента с индексом j :

$$g_j^M = RT \left[\sum_i a_{ij} u_i - \Delta g_j \right], \quad i \in N, j \in L. \quad (2.95)$$

Решения задачи минимизации свободной энергии Гиббса с g_j , $j \in L$ с учетом дополнительных ограничений и решение этой же задачи с g_j^M , $j \in L$, но уже без дополнительных ограничений будут полностью совпадать в пределах вычислительных погрешностей. Заменяя в исходных данных g_j на g_j^M , мы тем самым как бы снимаем дополнительные ограничения. Такая замена позволяет ставить и решать в рамках изучаемой физико-химической модели ряд других задач минимизации свободной энергии Гиббса в метастабильной постановке.

Чтобы вычислить коэффициент активности, необходимо определить избыточную парциальную молярную свободную энергию Гиббса:

$$g_j^{ex} = RT \left[\sum_i a_{ij} u_i - \Delta g_j^0 \right] - g_j, \quad i \in N, j \in L, \quad (2.96)$$

где

$$\Delta g_j^0 = \Delta g_j - \ln \gamma_j, \quad j \in L, \quad \ln \gamma_j^R = \frac{g_j^{ex}}{RT}, \quad j \in L. \quad (2.97)$$

Решая с известными значениями T и P задачу G_0 , мы затем с помощью формул (2.96) и (2.97) определяем коэффициенты активности зависимых компонентов. Специально подчеркнем, что задача G_0 решается в идеальной постановке. Неидеальность удерживается дополнительными ограничениями. Отклонение от идеальности фиксируется двойственными решениями z_j , $j \in L$, связанными с ограничениями (2.22)–(2.25). Таким образом, γ_j^R вычисляется непосредственно без предварительного выбора подходящей модели раствора. Такой выбор производится после накопления массива данных γ_j^R , $j \in L$ и их последующей обработки. Описанная схема расчета γ_j^R была успешно использована в работе по определению коэффициентов активности в твердых растворах карбонатов по аналитическим данным в системе “поровый раствор – аутигенные минеральные фазы” донных отложений Балтийского моря [Kulik et al., 2000].

2.4. Термодинамическое моделирование в условиях неопределенности

2.4.1. Проблема неопределенности в термодинамическом моделировании

Важнейшей задачей, в первоочередном решении которой остро нуждаются все направления термодинамического моделирования на основе экстремальных принципов независимо от характера решаемых задач, является проблема моделирования в условиях неопределенности исходных данных. До сих пор в мировой геохимической науке в той области, которая связана с разработкой методов и средств компьютерного моделирования физико-химических процессов, проблема преодоления неизбежной неопределенности входных данных решалась путем статистической обработки совокупности решений, полученных в результате зондирования зо-

ны неопределенности методами случайных испытаний. Нами предложен принципиально другой подход – комбинация метода точечного сканирования исходной зоны неопределенности и статистического анализа совокупности решений с игровыми методами принятия решений в условиях неопределенности, берущих начало с классической работы Р. Льюиса и Х. Райфы [1961]. Мы рассматриваем неопределенность как “злонамеренное” состояние равнодушной природы и стремимся выбрать такие целенаправленные и организованные по четким правилам действия, которые минимизируют риск выбора недопустимых вариантов решений даже в условиях, когда предположение о вероятностном характере неопределенности входных данных является весьма проблематичным. Иначе говоря, относительно входных данных имеются лишь априорные оценки в виде принадлежности их некоторым интервальным множествам.

2.4.1.1. Постановка и решение задач в условиях неопределенности

Есть два основных пути преодоления неопределенности в термодинамическом моделировании: 1) повышение точности исходной информации; 2) разработка и применение специальных методов моделирования и принятия решений в условиях неопределенности. Первый путь очевиден – необходимо совершенствовать технологию получения термодинамической информации, используя все разумные возможности, соизмеряя прилагаемые интеллектуальные, технические и финансовые усилия с полученным эффектом так, чтобы суммарные научные затраты на уточнение информации не превысили эффект, который даст само уточнение. Используя первый путь, можно повысить точность информации, но нельзя полностью устранить ее неопределенность. Неполнота нашего знания неизбежна, существует определенный предел, до которого реально возможно уточнение информации. Второй путь направлен на уменьшение отрицательного воздействия, обусловленного неточностью наших знаний, посредством оптимального использования уже имеющейся информации со всеми реально существующими ее ошибками. Можно сказать, что “преодоление неопределенности” осуществляется посредством самого термодинамического моделирования. Конечно, полностью избежать последствий использования “не очень качественной” информации невозможно. В условиях неопределенности некоторый риск неизбежен, но предполагаемый нами путь позволит свести такой риск к минимуму.

Конструктивное решение проблемы моделирования физико-химических процессов с недетерминированными исходными данными, продвинутое до уровня стандартных схем в эксплуатационных программных комплексах массового применения, имеет сейчас решающее научное значение. Переход от детерминированных к недетерминированным постановкам, учитывающим приближенность, неточность, неоднозначность и неоднородность исходной информации, в существенной степени повысит уровень и укрепит позиции термодинамического моделирования как самостоятельного и незаменимого средства исследования геохимических процессов. Прямое включение неопределенности в состав моделей развивает, уточняет и расширяет само назначение и цель построения и изучения физико-

химических процессов компьютерным моделированием. В настоящее время термодинамическое моделирование методами минимизации в большинстве случаев в силу необходимости производится в предположении об условной детерминированности исходной информации и, следовательно, о детерминированности получаемых решений. Все сомнения (а они не могут не возникнуть) держатся в уме. В тех моделях, где используются хорошо согласованные термодинамические данные, а результаты решений непосредственно или косвенно сверяются с экспериментальными эталонами или со специально отобранной полевой геологической информацией и, кроме того, перекрестно контролируются аналогичными моделями других авторов, действительно можно получить вполне достоверные, не вызывающие возражений результаты, и не прибегая к специальной процедуре моделирования в режиме неопределенности. Предположение об условной детерминированности входных данных является достаточно оправданным допущением в простых (“лабораторных”, учебных, иллюстративных) задачах, когда заранее известно, что небольшие вариации термодинамических характеристик не приведут к неприемлемому искажению искомых параметров. Большое значение имеют, конечно, знания, профессиональный опыт и интуиция специалиста. Но даже в этих постановках, в целом не вызывающих недоверия, было бы желательно иметь возможность проведения статистической оценки точности искомых величин в рамках принятых ограничений.

В большинстве же случаев недостатками недетерминированных постановок являются:

а) отсутствие независимого способа верификации полученных результатов внутренними средствами самой модели;

б) преувеличение или, наоборот, преуменьшение точности моделирования;

в) невозможность выявления решений, близких к детерминированным, но более предпочтительных по ряду критериев.

Игнорирование неоднозначного характера вводимой информации всегда связано с риском появления ошибочных результатов и, следовательно, геохимических выводов. Учет неопределенности особенно необходим в тех моделях, оценку достоверности которых практически невозможно осуществить с помощью опорных экспериментальных определений или из-за их отсутствия, или из-за несопоставимости условий и ограничений в эксперименте и модели. Кроме того, существуют задачи, решение которых экспериментальным путем невозможно в принципе. Не всегда удастся найти способы хотя бы качественного сопоставления результатов моделирования с непосредственными геологическими наблюдениями.

Несомненно, что наиболее интересно и привлекательно в научном плане прогностическое термодинамическое моделирование, которое не только подтверждает или уточняет уже известное, а своими результатами расширяет, экстраполирует наше знание в области неведомого. И как раз подобного рода уникальные проблемные исследования более всего нуждаются в постоянном самоконтроле на достоверность. Помимо неформальных эвристических соображений специалиста независимую идентификацию уровня

доказательности результатов моделирования может обеспечить такое формирование моделей, которое объективно учитывает интервальный разброс входных и выходных данных. Термодинамическое моделирование с входными данными, для которых известны лишь диапазоны их возможных значений, позволит включить в область термодинамического моделирования те задачи, которые раньше в детерминированной постановке не решались только лишь потому, что первоначальное намерение было затем парализовано слишком пессимистическим предположением о невозможности получения в решении надежных результатов. В таких априори “отложенных” задачах моделирование с учетом неопределенности позволит вместо предубеждения апостериорно дать объективное заключение о робастности решений и целесообразности дальнейших исследований. В некотором смысле изучение неопределенности на выходе в зависимости от неопределенности на входе – это диагностика термодинамических моделей на их достоверность. Если, несмотря на значительные погрешности входных данных, разброс решений оказался статистически небольшим, то геохимические выводы и следствия из термодинамических моделей, даже принимая во внимание неточность, приближенность задаваемых параметров, могут быть сделаны с удовлетворительной степенью надежности.

В других случаях интерпретация решений может быть проведена с той мерой обоснованности, которая объективно следует из существующего уровня неопределенности полученных решений. Вместо единственного решения мы вынуждены рассматривать совокупность оптимальных решений. Предпочтительное решение в этом случае понимается не как безусловно лучшее, а как лучшее в некотором смысле, например в среднем или с точки зрения дополнительных критериальных требований. Поэтому в задачах со значительным рассеиванием результатов термодинамическое моделирование приходится рассматривать уже не как средство принятия окончательного вывода, а как *способ выявления и оценки возможных вариантов решений и выбора среди них наиболее предпочтительных по разработанным процедурам принятия решений в условиях неопределенности*. Совсем необязательно, что большая погрешность входных данных приведет к недопустимой неопределенности результатов или, наоборот, малые ошибки не повлияют на неустойчивость моделей. Но в любом случае убедительное заключение можно сделать только апостериори, т. е. после проведения специального анализа результатов, полученных моделированием в решении недетерминированного задания исходной информации. Таким образом, постановка и решение задач в условиях неопределенности является незаменимым инструментом испытания на достоверность и надежность геохимических выводов и заключений, полученных термодинамическим моделированием с учетом реально существующей и неустраняемой полностью неоднородности исходных данных. Моделирование с учетом неопределенности в значительной мере поможет устранить недоверие, скептицизм и сомнение в правильности геохимических выводов, которые опираются на результаты компьютерных экспериментов над сложными термодинамическими моделями геохимических процессов. Объективная оценка влияния неопределенности исходных данных на искомые

параметры, выявление устойчивости решений в зависимости от диапазонов вводимых или принятых погрешностей, проверка робастности моделей уже в ближайшее время станет обязательной стандартной процедурой тех геохимических исследований, которые проводятся с помощью компьютерного моделирования физико-химических процессов на основе применения методов минимизации термодинамических потенциалов.

2.4.1.2. Разные аспекты проблемы неопределенности входных данных

Проблема неопределенности многообразна и многогранна. Ее можно рассматривать с общих позиций как неизбежное следствие объективной ограниченности наших знаний о природе геохимических процессов в геологических объектах. В то же время *неопределенность* – фактор субъективный. Ошибки, промахи, упущения – результат неквалифицированного формирования моделей.

В настоящей работе мы ограничимся решением проблемы неопределенности *в рамках уже сформированных термодинамических моделей*, не углубляясь в вопросы, связанные с объективными и субъективными факторами, влияющими на правильный выбор одной модели из множества других возможных модельных представлений реального геохимического процесса. Предполагается, что исследователь обладает достаточным опытом и знаниями, чтобы самостоятельно или с помощью консультанта построить модель или набор конкурирующих моделей, отражающих существенные (ведущие, управляющие) особенности и свойства изучаемых явлений, т. е. эти модели обладают необходимым качеством – они подобны реальным термодинамическим системам. Иначе говоря, мы будем рассматривать проблему неопределенности в рамках уже сформированного состава модели с ее входными параметрами, связями и свойствами. Вопросы неопределенности, вносимые неучтенными факторами на стадии предмодельной подготовки, нами не рассматриваются. Это отдельная научная проблема – тема специальной работы.

Исходной информацией, которая задается недетерминированно, будем считать следующие входные параметры термодинамических моделей.

1. Стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования соединений из термохимически простых веществ.

2. Стандартные энтропии.

3. Молярные объемы.

4. Коэффициенты активности и/или фугитивности в тех моделях, где они задаются фиксированными на входе. Если же коэффициенты активности и/или фугитивности уточняются от одной итерации к другой*, то их неопределенность в заданных диапазонах исследуется относительно тех значений, которые были получены в предварительной модели, т. е. в два этапа.

* В данном случае коэффициенты активности и/или фугитивности рассматриваются как функции поитерационно изменяющегося состава системы, оформленных в виде алгоритмических операторов, например, оператора уравнения Дебая–Хюккеля, полуэмпирических корреляций твердых и жидких растворов различных схем, псевдопараметрических приближений с парными взаимодействиями и т. д.

5. Мольные количества независимых компонентов системы, т. е. ее элементарный состав.

6. Температура и давление.

Ошибки уравнения теплоемкости, с помощью которого в ПК “Селектор” рассчитываются приращения по температуре основных термодинамических характеристик, не выделяются нами в отдельную составную часть погрешностей входных данных. Они будут включаться в неопределенность изобарно-изотермических потенциалов образования и стандартных энтропий соединений модели.

Состав неопределенности можно было бы расширить, считая недетерминированными в некоторых интервалах и стехиометрические формулы отдельных соединений, т. е. считая, что мольные количества независимых компонентов в зависимом компоненте могут изменяться в некоторых пределах с выполнением дополнительного условия – сохранения электронейтральности отдельной фазы или, в более общем случае, электронейтральности всей системы. Но в настоящей работе мы не пойдем на такое расширение, хотя с формальной точки зрения, неопределенность в стехиометрии зависимых компонентов вписывается в предлагаемую нами схему решений. Полагаем, что эту очень интересную постановку, которая смыкается с обратными физико-химическими задачами, следует рассматривать самостоятельно после решения проблемы неопределенности в обозначенных выше границах.

Каждый отдельный недетерминированный исходный параметр модели – это один *элемент неопределенности*. Если в исходном списке модели, например, насчитывается 120 зависимых компонентов и у каждого вещества недетерминированы все стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования, стандартные энтропии и молярные объемы, то число элементов неопределенности будет равно 360. Считая неопределенными все коэффициенты активности и фугитивности, мы увеличиваем число элементов неопределенности еще на 120. Пусть число независимых компонентов равно 10 и все они вводятся с учетом их вариации (с сохранением условия электронейтральности) в некотором диапазоне возможных значений. И наконец, температура и давление также задаются неточно – в интервале с ограничениями снизу и сверху. Таким образом, в этом чисто условном примере число элементов неопределенности на входе будет равно 492. Но это предельный случай. В большинстве практических задач недетерминированными задаются не все входные параметры, а только часть из них, и поэтому общее число элементов неопределенности будет меньше, чем в предельном варианте. Кроме того, число элементов неопределенности может быть уменьшено за счет объединения и группировки входных параметров в кластеры с сильной внутrigрупповой коррелированностью.

В рабочих программах любой алгоритм минимизации снабжен эмпирически подобранными параметрами, которыми регулируется точность вычислительного процесса. Эти параметры задаются или в явном виде на входе в числе других директив, или по умолчанию. В последнем случае они вмонтированы в тело программных блоков. К таким регуляторам относятся пороговые значения на допустимые пределы нарушения баланса

масс, допуск на выполнение условий Куна-Таккера, демпфирующий множитель поитерационного сглаживания “дребезга” коэффициентов активности и/или фугитивности в системах с сильным отклонением от идеальности, различного рода числовые люфты, коэффициенты затухания пошагового (от предыдущей итерации к последующей) изменения мольных количеств зависимых компонентов и функции Гиббса. В программах минимизации других (не энергии Гиббса) потенциалов вводится еще ряд дополнительных эмпирических параметров.

Доля неопределенности вносится и самой вычислительной погрешностью, точностью компьютерных расчетов как следствие накопления ошибок округления, которые, в свою очередь, зависят как от конкретного типа компьютера, так и от выбора вычислительных алгоритмов.

Это еще один пласт неопределенности относится к числу тех факторов, которые задаются внешним управлением и воздействием. Каждый вариант управления порождает свой уровень помех. Поэтому изучение моделей в режиме неопределенности мы будем проводить со стандартным набором значений этих параметров и с фиксированным комплектом вычислительных процедур, т. е. на эталонированном программном комплексе. В нашей работе это программный комплекс “Селектор” [Чудненко, 2007а]. Анализ влияния допустимых вариаций управляющих параметров – отдельная тема исследований, связанная с отладкой, настройкой, испытательными имитационными экспериментами и эксплуатационной доводкой программного комплекса как коммерческого продукта.

Вопросы, связанные с регуляризацией вычислительного процесса, также не рассматриваются в рамках данной работы. По предположению будем считать, что малые возмущения на входе не могут вызвать “разнос” решения к абсурдному с физической точки зрения результату. Чаще всего причиной вычислительных катастроф является вырождение систем уравнений в процессе их решения. Снабжение вычислительных процедур предохранительными индикаторами, отслеживающими и предупреждающими угрозу возможной неустойчивости, гарантирует сохранение стабильности как по ходу итераций, так и при переходах от одного варианта к другому. По определению будем считать, что на предварительном этапе формирования модели не было допущено грубых промахов, упущений, путаницы и всего такого, что может стать причиной появления “выскакивающих” решений из-за нарушения устойчивости вычислительных моторов. Сказанное, конечно, ни в коей мере не относится к резкой (неадекватной) реакции модели на незначительное изменение входных данных, которое, тем не менее, имеет естественное физико-химическое обоснование. Например, моделирование в области триггерного состояния термодинамической системы: на окислительно-восстановительном и кислотнo-щелoчном барьерах; в окрестностях кривых насыщения, моновариантных и невариантных равновесий.

2.4.1.3. Погрешности исходной термодинамической информации

Установление величины погрешности исходной термодинамической информации, полученной как в результате термохимических исследований, так и с помощью расчетных методов, не относится к числу простых операций. Проблема неоднозначности стандартных изобарно-изотермичес-

ких потенциалов и энтальпий образования, стандартных энтропий, молярных объемов и теплоемкостей веществ, представляющих интерес в геохимии и петрологии, специально или в рамках решения частных задач рассматривалось с разных сторон многими исследователями [Файф и др., 1962; Хельгесон, 1967; Маракушев, 1968; Мельник, 1972; Карпов, 1981; Дорогокупец, Карпов, 1984; Wilcox, Bromley, 1963; Slaughter, 1966; Parks, 1972; Tardy, Garrels, 1974; Ulbrich, Merino, 1974; Chen, 1975; Nriagu, 1975; Anderson, 1976; Zen, 1977; Helgeson et al., 1978; Robinson, Haas, 1983; Sverjensky, 1984; Berman, Brown, 1985; Holland, Powell, 1985, 1990; Powell, Holland, 1985, 1988; Sposito, 1986; Roddick, 1987; Vieillard, Tardy, 1988; Chermak, Rimstidt, 1989, 1990; Holland, 1989; Aja et al., 1992; Sverjensky, Molling, 1992; Tardy, Duplay, 1992; La Iglesia, Felix, 1994; Su, Harsh, 1994; Varadachari et al., 1994; Ghiorso, Sack, 1995; Vieillard, 1995; Gottschalk, 1997]. На величину погрешности термодинамических данных влияют многие факторы: аналитические ошибки в определении химического состава и структуры исходных материалов и продуктов реакций как в термохимических работах, так и в экспериментальных исследованиях реакций минералообразования; неточная идентификация фазового состава; образование промежуточных соединений; кинетические ограничения и феномен ложных, метастабильных равновесий; неупорядоченное использование природных и синтетических образцов; приближенная оценка состава газовой фазы; невыявленные систематические ошибки; качество приборов; необоснованные предположения и допущения; несовершенство расчетов по молекулярным характеристикам методами статистической термодинамики; некритический выбор и применение эмпирических и полумэмпирических методов; статистически не представительное число измерений; упрощенный расчет суммарной ошибки без учета корреляции; обычные просчеты, упущения, элементарная путаница размерностей и цифр; использование несогласованных величин и разных систем отсчета... Можно назвать и другие причины неопределенности термодинамических характеристик минералов и связанных с ними веществ.

В большинстве случаев количественное описание погрешностей термодинамических величин неизвестно, т. е. статистической информации о законах распределения недостаточно, чтобы уверенно задать функцию распределения ошибок. Наименьшим произволом в такой ситуации было бы предположение о равномерном распределении термодинамических характеристик в диапазоне их возможных значений. Но предположение о равномерном распределении – это только одна из возможных гипотез. Интуитивно значения, расположенные ближе к границам интервала, будут казаться менее вероятными, чем в средней части. Поэтому допущение о равновероятном распределении не лучше предположения о нормальном или близком к нему симметричному бета-распределению, когда наиболее вероятные значения термодинамических величин попадают примерно в середину диапазона возможных значений [Макаров, Мелентьев, 1973]. Поэтому, чтобы исключить “волевое” решение, мы устанавливаем только интервал возможных значений, не привлекая вероятностных характеристик. Такая сверхосторожная позиция не отвергает введения и приближенных вероятностных

описаний зоны неопределенности входных данных. Оно оправдано в тех случаях, когда существуют некоторые статистические или чисто качественные основания выбора вида распределения или в имитационных экспериментах, проводимых с целью сравнительного изучения влияния распределений на входе на распределение на выходе.

Чтобы задать диапазон неопределенности, необходимо располагать хотя бы ориентировочными сведениями о погрешностях входных термодинамических параметров. Источниками такой информации являются справочные данные. Корректная оценка погрешностей, зависящая, как мы указали выше, от многих, в том числе неучтенных факторов, может быть сделана с большой долей условности. Поэтому из-за трудностей достоверного определения погрешностей термодинамических параметров в ряде справочных изданий она просто не приводится [Верятин и др., 1965; Карапетьянц, Карапетьянц, 1968; Киреев, 1970; Справочник..., 1971; Сталл и др., 1971; Мельник, 1972; Woods, Garrels, 1987; Yokokawa, 1988]. Тем не менее информация о термодинамических свойствах веществ из этих справочных данных может оказаться полезной в том смысле, что путем сопоставления одного и того же свойства из разных источников позволяет определить размах его колебания. Иными словами, даже отсутствие ошибок в справочниках не делает их бесполезными в установлении интервалов неопределенности входных данных.

Системы согласованных данных, наряду с другими специализированными сводками и фундаментальными справочниками, позволяют с достаточной степенью обоснованности установить диапазоны погрешностей термодинамических величин.

В табл. 2.1 представлены статистические оценки относительных погрешностей входных термодинамических параметров: ΔG_T^0 и ΔH_T^0 – стан-

Таблица 2.1

**Оценки статистических характеристик относительных погрешностей
входных термодинамических данных**

Параметр	$\bar{\delta}$	$S_{\bar{\delta}}$	$S_{\bar{\delta}}$	$\bar{\delta}_{\max}$	$\bar{\delta}_{\min}$	$v_{\bar{\delta}}$	n	Источник
ΔG_T^0	0.545	1.44	0.077	0.622	0.468	14.13	347	[2]
ΔH_T^0	0.058	0.07	0.005	0.063	0.053	8.62	180	[6–9]
S_T^0	1.240	2.21	0.070	1.310	1.170	5.64	994	[1–3]
S_T^0	0.401	0.55	0.041	0.441	0.360	10.22	187	[6–9]
V_T^0	0.173	0.28	0.013	0.186	0.160	7.50	489	[1, 2]
γ_g	21.360	12.40	1.70	23.06	19.660	7.90	64	[4]
γ_w	5	–	–	10	2	–	–	[5]

Примечание. n – объем выборки; [1] – [Berman, 1988]; [2] – [Robie, Hemingway, 1995]; [3] – [Chase et al., 1985]; [4] – [Jakobsson, Oskarsson, 1990]; [5] – [Helgeson, 1967]; [6] – [Gottschalk, 1997]; [7] – [Chatterjee et al., 1994]; [8] – [Hemingway et al., 1982]; [9] – [Robie et al., 1978].

дартный изобарно-изотермический потенциал и энтальпия образования веществ из термодинамически простых веществ, S_r^0 – стандартная энтропия, V_r^0 – стандартный молярный объем, $T_r = 298.15$ К и $P_r = 1$ бар (T_r , P_r – расчетные температура и давление); γ_g – коэффициенты фугитивности газов; γ_w – коэффициенты активности компонентов водных растворов.

Индивидуальные относительные погрешности каждого r -го входного параметра определяются по формуле

$$\delta_r = \Delta_r \cdot 100 / y_r, \quad r = 1, \dots, n(K),$$

где δ_r – относительная погрешность r -го параметра; $n(K)$ – общее число недетерминированных входных параметров; y_r – величина r -го параметра; Δ_r – погрешность r -го параметра.

Принимается, что

$$\Delta_r \approx 2 \frac{S_r}{\sqrt{m}},$$

где S_r – квадратичное отклонение r -го параметра из выборки, состоящей из m определений (измерений) погрешности.

В табл. 2.1 приведены основные статистические характеристики выборок ΔG_r^0 , ΔH_r^0 , S_r^0 , V_r^0 , γ_g , γ_w : $\bar{\delta}$ – средняя относительная погрешность; $S_{\bar{\delta}}$ – квадратичное отклонение; $S_{\bar{\delta}}$ – квадратичное отклонение среднего; минимальное и максимальное значение δ в диапазоне квадратичного отклонения среднего: $\bar{\delta}_{\min} = \bar{\delta} - S_{\bar{\delta}}$, $\bar{\delta}_{\max} = \bar{\delta} + S_{\bar{\delta}}$; вариации квадратичного отклонения среднего: $v_{\bar{\delta}} = 100 \cdot S_{\bar{\delta}} / \bar{\delta}$.

Наглядное представление о статистическом характере распределения относительных погрешностей ΔG_r^0 , ΔH_r^0 , S_r^0 , V_r^0 дают гистограммы выборок из опубликованных данных различных авторов (рис. 2.6, 2.7).

Неопределенность величин γ_g связана с выбором метода их расчета по уравнениям состояния и с принятой моделью смешения компонентов газовой фазы. Квадратичное отклонение расчета γ_g индивидуальных газов в области до 1000 бар по рекомендованным уравнениям состояния не превышают 3 % у неполярных газов и 5–10 % у полярных. В области высоких давлений относительная погрешность у полярных газов может превышать 20–30 % [Мельник, 1978; Рид и др., 1982], но квадратичное отклонение среднего составляет 2–6 % [Breedveld, Prausnitz, 1973]. В табл. 2.1 приведены пересчитанные на вариацию погрешности коэффициентов фугитивности данные из работы [Jakobsson, Oskarsson, 1990]. Авторы сопоставили экспериментально определенные концентрации шести газов H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO и CO_2 в их смеси с расчетом по разным уравнениям состояния и различным моделям смешения в интервалах 900–1150 °С и 5–15 кбар. Погрешность коэффициентов активности компонентов водного раствора принята согласно ориентировочной оценке [Хельгесон, 1967].

Интервалы возможных вариаций компонентов вектора мольных количеств независимых компонентов системы (вектора b), температуры и давления задаются исходя из конкретной цели поставленной задачи. От-

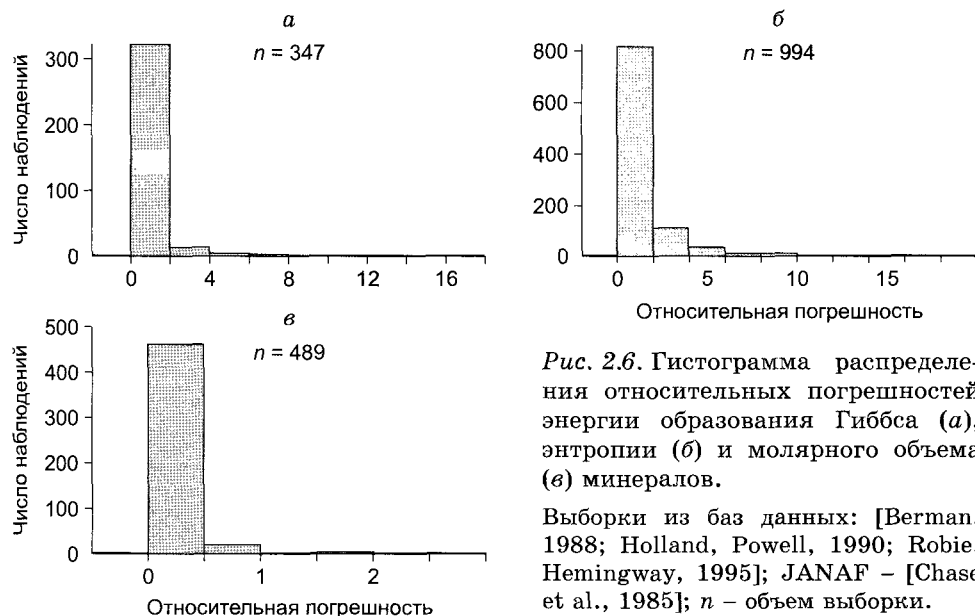


Рис. 2.6. Гистограмма распределения относительных погрешностей энергии образования Гиббса (*a*), энтропии (*б*) и молярного объема (*в*) минералов.

Выборки из баз данных: [Berman, 1988; Holland, Powell, 1990; Robie, Hemingway, 1995]; JANAF – [Chase et al., 1985]; n – объем выборки.

метим, что вариации компонентов вектора *b* в интервалах их возможных значений следует осуществлять таким образом, чтобы не происходило нарушения условия электронейтральности системы. Если производить сканирование (см. разд. 2.4.3) в области составов, ограниченных нижними и верхними пределами, не по самим независимым компонентам, а по нейтральным зависимым компонентам, то не возникает проблемы с недопустимым нарушением электронейтральности системы. Но, в принципе, возможно и непосредственное сканирование состава по независимым компонентам вектора *b*.

Более детальная характеристика погрешностей входных данных связана с выполнением специальной работы по сопоставлению статистичес-

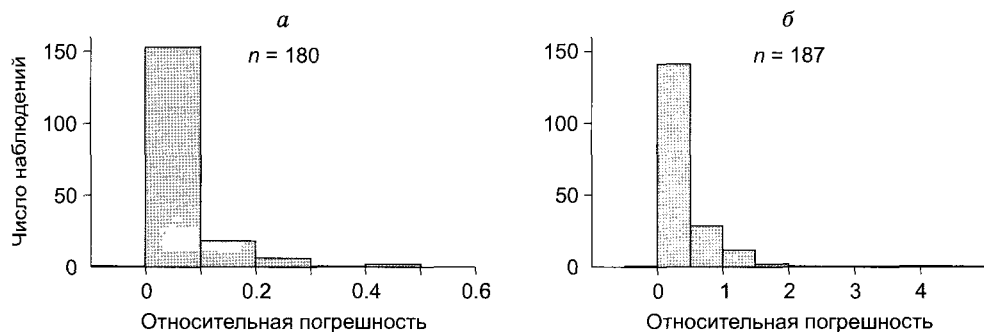


Рис. 2.7. Гистограмма распределения относительных погрешностей энтальпии образования (*a*) и энтропии (*б*) минералов.

Выборка [Gottschalk, 1997] из баз данных [Hemingway et al., 1982; Chatterjee et al., 1994; Robie, Hemingway, 1995; Gottschalk, 1997]; n – объем выборки.

ких показателей погрешностей термодинамических параметров из различных справочных изданий и с дифференциацией их по классам соединений и агрегатным состояниям. Необходимо также изучить степень коррелированности погрешностей с абсолютной величиной входного параметра.

2.4.1.4. Предшествующие работы

По-видимому, одной из первых попыток “борьбы” с неопределенностью в том направлении термодинамического моделирования, которое опирается на формализм констант равновесия и стехиометрических уравнений реакций, была работа [Хельгесон, 1967], в которой автор определял влияние погрешностей коэффициентов активности на процессы комплексообразования в гидротермальных растворах. Использовался элементарный метод варьирования значений коэффициентов активности в пределах 20–60 %. В ряде работ зависимость погрешностей расчетов “по реакциям” от ошибок аналитических и термодинамических данных в водных растворах исследовалась с помощью статистического зондирования методом Монте-Карло [Schecher, Driscoll, 1987, 1988; Nordstrom, Ball, 1989; Criscenti et al., 1996].

Обратимся к другому направлению – моделирование на основе экстремальных принципов. Здесь можно назвать лишь несколько работ, посвященных изучению взаимосвязи ошибок на входе и выходе. Среди них публикации И.К. Карпова с соавторами, в которых сканированием интервалов неопределенности изобарно-изотермических потенциалов образования минералов методом Монте-Карло по нормальному и равномерному законам определялась надежность результатов расчета минерального состава грунта планеты Венера [Карпов и др., 1976], а также впервые использован метод равномерного размещения точек в единичном гиперкубе по алгоритму Б.И. Белова [Белов и др., 1973] в моделях оптимального согласования термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии [Дорогокупцев, Карпов, 1984] и в решении обратных физико-химических задач [Бакшеев, Карпов, 1988]. Метод статистических испытаний в алгоритме минимизации Шварова использован в работах [Гаранин, Шапкин, 1984, 1985], где на простом тестовом примере установлены некоторые закономерности переноса входных ошибок на статистические параметры решений и их устойчивость. В статье [Зубков и др., 1998] с помощью равномерного сканирования зоны неопределенности изобарно-изотермических потенциалов образования по алгоритму Белова определялась достоверность вывода Э.Б. Чекалюка [1967] о термодинамической устойчивости тяжелых углеводородов в условиях температур и давлений геобаротермы верхней мантии в модели системы С–Н. Среди других геохимических работ, непосредственно не относящихся к термодинамическому моделированию, следует отметить принципиальную публикацию Г.М. Андерсона [Anderson, 1976], методом статистических испытаний Монте-Карло убедительно показавшего значительное влияние коррелированности свободной энергии образования минералов на расчет их точности по экспериментально изученным реакциям минералообразования. Метод статистических испытаний Монте-Карло использовался и в негеохимических облас-

тах применения алгоритмов минимизации. Например, А.Б. Сухорученков и Б.Г. Трусов [1985] с его помощью исследовали влияние погрешностей входных термодинамических данных в моделях горения системы Н-В-О.

В целом указанные примеры термодинамического моделирования относятся, скорее, к числу демонстрационных работ разового применения, иллюстрируют определенные возможности используемых методов, а главное – свидетельствуют о назревшей необходимости и актуальности рассмотрения подхода к неопределенности термодинамических моделей как самостоятельной научной проблемы. То есть подхода, сочетающего развернутую постановку проблемы, выполненную с необходимой полнотой, систематичностью и строгостью, с ее практическим решением.

Основной элемент новизны и оригинальности предлагаемого нами подхода [Карпов и др., 1999; Chudnenko et al., 2004] заключается в его целевом содержании – дать сквозное решение проблемы неопределенности в моделировании геохимических процессов методами минимизации термодинамических потенциалов: от постановки, теоретического и экспериментального обоснования, выработки общего алгоритма решения, эксплуатационной проверки на доказательном решении конкретных геохимических задач и до создания программного продукта, с помощью которого задачи в недетерминированной постановке будут ставиться и решаться так же просто, как решались задачи с фиксированными термодинамическими данными с использованием предыдущих версий программного комплекса “Селектор”.

2.4.2. Возможные подходы к решению задач в пространстве неопределенности

2.4.2.1. Подходы, применяемые в задачах обоснования решения в условиях неопределенности

Известно несколько разных подходов к постановке и решению оптимизационных задач с неопределенными входными параметрами. Теоретически строгий подход предполагает сведение неопределенных условий к вероятностно-определенным. Предполагается, что законы случайного распределения погрешностей у входных параметров известны, или эти законы просто “назначаются” постановщиком задачи. Поскольку плотность вероятности, заданная в аналитической форме, является исчерпывающей характеристикой случайной величины, такую вероятностно-определенную постановку можно рассматривать как задачу нелинейного программирования специального вида – задачу стохастического программирования. Несмотря на недетерминированность входной информации, вероятностно-определенная постановка, в принципе, может обеспечить однозначный выбор оптимального решения. Имеется огромное количество публикаций по теории, методам и алгоритмам решения задач стохастического программирования. Среди них отметим монографические работы [Юдин, 1974, 1979; Ермольев, 1976; Ермольев, Ястремский, 1979]. Несомненная привлекательность этого подхода состоит в том, что “по идее” он может привести к единственному решению “в среднем”.

Кроме того, отдельные постановки стохастического программирования обладают глубокой математической проработкой. Но в практическом

плане применение стохастического программирования к задачам термодинамического моделирования вряд ли возможно. В настоящее время в стохастическом программировании систематизированные конструктивные разработки алгоритмов имеют лишь задачи линейного и квадратичного программирования. Непреодолимая до сих пор трудоемкость численного решения больших задач стохастического программирования заставляет нас отказаться от его использования в качестве рабочего метода в термодинамическом моделировании в условиях неопределенности.

Это заключение, конечно, не относится к исследованиям качественных особенностей задач стохастического программирования в термодинамическом моделировании. Такой анализ позволяет в общем виде представить характер постановок и рассмотреть асимптотические свойства решений в зависимости от структуры и состава входных данных. Понимание на качественном математическом уровне стохастических постановок может в дальнейшем оказать существенную помощь и в создании численных методов.

Второй подход связан с интервальным представлением неопределенных параметров [Воцинин, Сотиров, 1989]. Интервальное описание неопределенности является наименее ограничительным и отвечает широкому классу практических задач. Во многих случаях нет оснований или недостаточно информации для того, чтобы рассматривать неопределенные параметры как случайные величины, распределенные по какому-либо закону. Часто нельзя даже гипотетически предположить возможность многократного проведения эксперимента, наблюдений в условиях неизменного воздействия неучтенных и неуправляемых факторов. Эти обстоятельства приводят к необходимости учета неопределенности *нестатистической или неизвестной* природы, когда относительно достоверности входных параметров ничего не известно, кроме их свойства быть ограниченными снизу и сверху в заданных диапазонах возможных значений.

Одна из попыток практического использования интервального описания неопределенности была осуществлена в работе [Карпов, Дорогокупец, 1982] по формированию математической модели расчета и согласования термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии. Интервальная оценка параметров модели была сведена к задаче линейного программирования с двусторонними ограничениями и минимизацией чебышевского критерия (чебышевского минимакса). Методы прямого решения оптимизационных задач в интервальной постановке в последнее время получают признание в технических приложениях. Например, в работе [Воцинин, Сотиров, 1989] проиллюстрирована процедура интервального анализа на моделях зависимости выхода пара от расхода топлива в парогенераторах теплоэлектростанций и выбора оптимальных режимов обжарки заготовок на прокатном стане. Чтобы сделать обоснованный вывод о целесообразности применения интервального анализа к задачам термодинамического моделирования, необходимо располагать хотя бы минимальным опытом его использования. Но такого предварительного опыта в настоящее время нет. Поэтому “волевой” выбор интервального анализа в качестве рабочего метода решения физико-химических задач

с недетерминированными входными данными был бы сейчас преждевременным. Есть вероятность оказаться в нежелательной ситуации неверного выбора. Вначале (как делают всегда, когда апробируется новый подход) следует исследовать простые задачи, сделать сопоставление с другими подходами, выявить достоинства, недостатки и ограничения, решить чисто вычислительные проблемы, создать определенный задел на типовых задачах, выполнить экспертную оценку, опираясь на материалы вычислительных экспериментов, и только после этого сформулировать рекомендательные заключения и предложения. Пока же использование интервального анализа в термодинамическом моделировании в условиях неопределенности требует доказательного обоснования возможности практического применения метода в решении конкретных научных задач.

Третий подход опирается на понятия нечетких множеств, введенных Л. Заде [1976]. Подход представляется перспективным [Вощинин, Сотиров, 1989; Борисов и др., 1990], но в настоящее время работы по его практическому применению к задачам принятия решений в условиях неопределенности находятся в начальной стадии, и определить конкретный класс задач, где можно было бы его использовать с большим эффектом, чем другие подходы, пока нельзя.

В четвертом подходе используется статистическая форма описания неопределенности. Он тесно связан с первым и вторым подходами, но принципиально отличается от них процедурой идентификации неопределенности входных данных и анализом результатов решения. Неопределенность на входе, заданная в вероятностно-определенной и/или интервальной формах, описывается выборочной оценкой путем статистического зондирования. По Д.Б. Юдину [1974], это пассивный подход к стохастическим задачам: каждой реализации условий задачи соответствует одно детерминированное решение. Получив $n(Q)$ решений таких задач с $n(K)$ значениями входных параметров, вычисляем статистические характеристики выходных данных. Выборочное описание производится таким образом, чтобы сканирующие точки наилучшим образом отображали неопределенность исходных параметров в пределах их погрешностей. Представительную выборку, как по разнообразию, так и по числу комбинаций входных величин в диапазонах их неопределенностей, получают или равномерным размещением точек в пространстве неопределенности, размерность которого равна числу элементов неопределенности, и/или методом статистических испытаний Монте-Карло по известным и/или постулируемым законам распределения. Каждая точка определяет одно сочетание входных параметров, которому приводится в соответствие одно детерминированное решение. Общее же число решений равно числу сканирующих точек. Результаты моделирования анализируются путем статистической обработки совокупности полученных решений и применения аппарата принятия решений в условиях неопределенности – отдельных положений теории “*игры с природой*” [Льюс, Райфа, 1961; Трухаев, 1981; Вентцель, 1988]. По Р.И. Трухаеву [1981], первый “игрок” – постановщик задачи, или “орган управления”, а второй “игрок” – возможные сочетания условий “природы”, или “состояний среды”. Игровая ситуация, таким образом, предусматривает

заданными: 1) возможные сочетания внешних условий (состояний “природы”, или “среды”), в нашем случае – это различные варианты сочетаний входных параметров в границах их погрешностей; 2) набор возможных действий, или решений (стратегий), т. е. совокупность детерминированных решений; 3) результаты реализаций состояния “природы” в виде “платежной”, или оценочной, матрицы (матрицы решений). Этот подход в различных вариантах с наибольшей полнотой, детальностью и (что особенно важно) с практической завершенностью был разработан в Сибирском энергетическом институте (СЭИ) СО РАН (Иркутск) применительно к сложным оптимизационным задачам развития и эксплуатации систем энергетики [Методы..., 1972; Макаров, Мелентьев, 1973; Комплексная оптимизация..., 1976; Беляев, 1978; Методы и модели..., 1979; Системный подход..., 1980; Теоретические основы..., 1986].

Успешный положительный опыт использования в энергетике комбинированного подхода, основанного на точечном сканировании зоны неопределенности входных данных, в сочетании со статистическим анализом результатов решения и приложения игровых процедур (теории игр) представляется нам наиболее перспективным и в применении к задачам термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования с недетерминированными входными параметрами. Постановка, решение и анализ моделей энергетических комплексов и химической термодинамики с неточной исходной информацией производятся по общей схеме, и многие операции и уже готовые, хорошо отработанные приемы и процедуры из энергетики можно без каких-либо серьезных переделок перенести в термодинамическое моделирование, тем не менее физико-химические системы по своему предметному содержанию существенным образом отличаются от энергетических систем. Поэтому прямой механический перенос и копирование методов, разработанных применительно к задачам энергетики, на задачи химической термодинамики практически невозможны. Общая идейная канва сохраняется, но конкретная разработка всех звеньев технологической схемы решения задач термодинамического моделирования в условиях неопределенности на основе сочетания методов статистического сканирования и приемов теории игр требует выполнения специальной работы, начиная от формирования моделей, выбора оценочных функций, создания алгоритмов, программ и кончая проведением вычислительных экспериментов и анализом результатов решений типовых задач.

В настоящей работе нами будет рассмотрен четвертый подход к решению задач термодинамического моделирования в условиях неопределенности входной информации.

2.4.2.2. Предлагаемый подход

Предлагаемый подход характеризуется следующими особенностями.

1. Влияние зоны неопределенности входных данных на результаты решения осуществляется путем отбора представительного множества сочетаний исходных данных, наиболее полно характеризующих возможные варианты решений. Ключевой операцией здесь является *выбор ограниченного, но достаточного числа точек в непрерывном множестве возможных*

значений задаваемых параметров. Когда в одной задаче насчитываются десятки и сотни входных элементов неопределенности (изобарно-изотермические потенциалы и энтальпии образования, энтропии, объемы, коэффициенты активности и/или фугитивности, молярные количества независимых компонентов), их зондирование методом статистических испытаний Монте-Карло оказывается неудовлетворительным и неэффективным. С одной стороны, он не обеспечивает равномерного распределения точек в пространстве неопределенности. В отдельных его областях они могут располагаться “кучно”, а в других – очень редко. С другой стороны, его применение требует очень большого числа испытаний (несколько сотен или тысяч), что неприемлемо в практическом плане. Время решения только одной задачи становится слишком большим, что превращает моделирование в режиме неопределенностей в экзотическое средство исследования, непригодное для массового применения. Чтобы минимизировать число реализаций в одной задаче, мы будем использовать метод отбора точек по равномерной сетке в единичном гиперкубе, размерность которого равна числу всех элементов неопределенности на входе. Само же число точек может быть значительно меньше размерности гиперкуба. Метод основан на алгоритме Б.И. Белова [Белов и др., 1973], эффективность которого по сравнению с другими способами равномерного размещения точек в многомерном пространстве убедительно доказана работами в области оптимизации энергетических систем, выполненными в 1970–1980-е гг. в СЭИ СО АН СССР. Алгоритм Белова базируется на теории линейных кодов и предусматривает расположение точек в гиперкубе с выполнением следующих требований: узлы в гиперкубической сетке расположены на максимально возможном расстоянии друг от друга; одна точка обязательно находится в центре гиперкуба; каждой точке соответствует симметричная по отношению к центру точка; значения координат во всех выбранных точках различны. Последнее свойство обеспечивает равномерное распределение отобранных точек по каждой координате в отдельности. Перенос этих точек из единичного гиперкуба в реальную область производится пропорционально каждому элементу неопределенности. С небольшими дополнениями метод равномерного отбора точек по равномерной сетке в гиперкубе можно распространить и на задачи с заданным априори распределением. Именно конструктивное использование алгоритма Белова позволяет сократить представительное число решаемых вариантов в одной задаче до практически приемлемого уровня, что и обеспечивает реальную возможность постановки и решения сложных физико-химических задач с большим числом входных элементов неопределенности на персональных компьютерах, доступных массовому пользователю.

2. В качестве входных параметров с недетерминированными значениями рассматриваются отдельно или вместе: изобарно-изотермические потенциалы и энтропии, молярные объемы, коэффициенты активности и/или фугитивности, молярные количества независимых компонентов, температуры и давления.

3. Учитываются корреляционные связи между значениями входных величин.

4. Сопоставление вариантов решения наряду со статистическими характеристиками производится по общей схеме принятия решений в условиях неопределенности. Рассчитывается оценочная (“платежная”) матрица, в которой эффективность каждого варианта определяется *по всем отобранным сочетаниям исходной информации*. Это обеспечивает корректное сопоставление конкурирующих решений.

5. Критериальной функцией оценочной матрицы является не минимальное значение термодинамического потенциала, а *величина разницы между экстремальными значениями прямого и двойственного решений каждого варианта в одной задаче*. Этот критерий, являющийся одним из неравенств системы условий Куна–Таккера задачи химического равновесия в формулировке выпуклого программирования [Карпов, 1981], дает более содержательную характеристику решений, чем величина минимума по решению прямой задачи.

6. Выбор предпочтительных вариантов производится путем характерных оценок вариантов из “платежной” матрицы с помощью метода принятия решений в условиях неопределенности по критериям Лапласа, Вальда, Сэвиджа, Гурвица и других.

7. Кроме минимизации энергии Гиббса, предлагаемый подход планируется в дальнейшем распространить на минимизацию других потенциалов и эволюционные (динамические) задачи.

8. Ставится конечная задача – создание эксплуатационного программного средства массового применения на персональных компьютерах. Таким образом, мы выделяем две взаимосвязанные стороны проблемы неопределенности – научное и программное решения. Первая сторона – это глубокое и всестороннее исследование проблемы, накопление, анализ и синтез результатов специально спланированных имитационных экспериментов, вторая – создание такого программного продукта, в котором первая сторона проблемы реализуется в максимально простые и удобные приемы моделирования в условиях неопределенности.

2.4.3. Минимизация энергии Гиббса с неопределенными входными данными

2.4.3.1. Постановка задачи

Далее, чтобы рельефно очертить и выделить предмет настоящей работы, внесем дополнительные ограничения и тем самым точно обозначим ее содержание. Мы будем рассматривать проблему неопределенности применительно к задачам минимизации изобарно-изотермического потенциала, или свободной энергии Гиббса (или просто энергии Гиббса). Постановка этой задачи будет описана наиболее подробно и детально, поскольку минимизация энергии Гиббса в условиях неопределенности является конструктивной основой постановки других задач термодинамического моделирования с неопределенным заданием входных данных. Это задачи минимизации других (не энергии Гиббса) потенциалов, эволюционные (динамические) модели процессов во времени и обратные физико-химические задачи различного типа. В нашем подходе решение более сложных задач, так или иначе, связано с решением конечного числа задач минимизации изобарно-изотермического потенциала.

Выше мы рассмотрели постановку задачи минимизации энергии Гиббса в предположении, что входные параметры функции (2.1) заданы однозначными, и, следовательно, решения задачи определения равновесного состава в изобарно-изотермических условиях также будут однозначными. Но такое предположение – идеализация фактической ситуации. На самом деле входные параметры могут отличаться от тех фиксированных значений, которые были приняты в исходных условиях задачи. Вследствие различных причин и факторов, о которых кратко было сказано выше, входные данные всегда имеют некоторый интервал неопределенности, т. е. характеризуются неустранимой погрешностью, разбросом внутри диапазона возможных значений. В формуле (2.2) величина g_j определяется зависимостью

$$g_j = \Delta G_j^0 + (G_T^0 - G_{T_r}^0)_j + (G_{T,P} - G_T^0)_j. \quad (2.98)$$

Здесь (чтобы упростить обозначения, опустим индекс j): ΔG^0 – стандартный изобарно-изотермический потенциал образования компонента из термодинамически простых веществ; отсчетная температура $T_r = 298.15$ К; отсчетное давление $P_r = 1$ бар.

В формуле (2.98)

$$G_T^0 - G_{T_r}^0 = -S_{T_r}^0 (T - T_r) - \int_{T_r}^T \int_{P_r}^P \frac{C_p}{T} dT dT, \quad (2.99)$$

где $S_{T_r}^0$ – стандартная энтропия, $T_r = 298.15$ К, $P = 1$ бар; C_p – эмпирическая функция изменения изобарной теплоемкости по температуре, $P = 1$ бар. В зависимости от конкретной природы вещества и температурных условий явный аналитический вид функции C_p может быть различным. Символически можно записать:

$$C_p = f(\theta_C, T, T_r), \quad (2.100)$$

где θ_C – вектор-строка эмпирических параметров.

Изотермическое изменение энергии Гиббса по давлению в формуле (2.98) $G_{T,P} - G_T^0$ рассчитывается интегрированием функции изменения молярного объема от температуры и давления:

$$V_{T,P} = V_{T_r,P_r}^0 [f(\theta_V, T, T_r, P, P_r)]; \quad (2.101)$$

$$G_{T,P} - G_{T_r}^0 = \int_{P_r}^P V_{T,P} dP, \quad (2.102)$$

где $V_{T,P}$ – молярный объем компонента в условиях заданных температуры T и давления P ; V_{T_r,P_r}^0 – молярный объем компонента в отсчетном состоянии $T_r = 298.15$ К и $P_r = 1$ бар; θ_V – вектор-строка эмпирических параметров.

Наиболее удачными представлениями в явном аналитическом виде зависимости (2.101) компонентов конденсированных фаз являются уравнения Р.Г. Бермана [Berman, 1988] и Ф.Д. Мурнагана [Murnaghan, 1951]. Молярные объемы компонентов газовых смесей, жидких углеводородов и водных компонентов рассчитываются по уравнениям состояния. Сведения

об уравнениях состояния газов, углеводородных жидкостей и рекомендации по их применению находятся в различных руководствах [Рид и др., 1982; Гуревич, Брусиловский, 1984; Баталин и др., 1992]. Молярные объемы компонентов водных растворов в области 0–1000 °С и 1–5000 бар рассчитываются по модифицированному уравнению состояния НКФ [Helgeson et al., 1981; Tanger, Helgeson, 1988; Shock et al., 1992]. В фазе-растворе объем есть слагаемое из молярных объемов составляющих ее компонентов, умноженных на их молярные доли плюс поправка на неаддитивность суммы:

$$V_{\alpha} = \sum_j \frac{x_j}{X_{\alpha}} V_j + V_{ex}, \quad j \in l_{\alpha}, \alpha \in \Phi, \quad (2.103)$$

где V_{α} – молярный объем фазы α ; V_{ex} – поправка на неаддитивность суммы.

У компонентов газовых смесей и жидких углеводородов:

$$G_{T,P} - G_T^0 = RT \ln(P\gamma). \quad (2.104)$$

Необходимо отметить, что в формуле (2.2) у компонентов конденсированных фаз, газовых смесей и жидких углеводородов по умолчанию принято:

$$\gamma = \gamma^0 \gamma^m,$$

где γ^0 – коэффициент активности или фугитивности компонента в идеальной смеси реальных веществ; γ^m – поправка на неидеальность эффекта смешения.

Погрешность вектора независимых компонентов в системе уравнений баланса масс (2.3) характеризует аналитическую точность определения состава системы. Но интервальное задание вектора $\mathbf{b}$ может преследовать и другую цель – выявление доминирующих вариантов решения в заданном интервале изменения химического состава системы по независимым компонентам и/или температуре и давлению. Вместо решения серии отдельных задач с фиксированными значениями векторов $\mathbf{b}$ из области их возможных составов мы можем получить цельное представление о фазовом и компонентном составе системы в ограниченной снизу и сверху области возможных изменений вектора $\mathbf{b}$ и/или температуры и/или давления. Такая постановка вопроса – глобальное сканирование области возможного варьирования независимых факторов состояния системы – тесно примыкает к постановке некоторых классов обратных физико-химических задач.

Чтобы формализовать описание предлагаемого подхода, введем дополнительные обозначения. Множество индексов $L_G, L_S, L_V, L_{\gamma}, L_b, L_T, L_P$ будут характеризовать те входные параметры, которые задаются на входе задачи минимизации энергии Гиббса неоднозначно, с диапазоном их возможных значений, т. е. с учетом неопределенности. К ним относятся: L_G – множество индексов j , характеризующих неопределенность ΔG^0 – изобарно-изотермических потенциалов образования компонентов из термохимически простых веществ в стандартных условиях $T_r = 298.15$ К и $P_r = 1$ бар; L_S – множество индексов j , характеризующих неопределенность S^0 – стандартных энтропий компонентов, $T_r = 298.15$ К и $P_r = 1$ бар; L_V – множест-

во индексов j , характеризующих неопределенность V^0 – молярных объемов компонентов в стандартных условиях $T_r = 298.15$ К и $P_r = 1$ бар; L_γ – множество индексов j , характеризующих неопределенность γ – коэффициентов активности и/или фугитивности компонентов в заданных T – P -условиях; L_b – множество индексов i , характеризующих неопределенность b_i – молярных количеств независимых компонентов, $i \in N$; L_T – множество из одного индекса r , характеризующего температуру T ; L_P – множество из одного индекса r , характеризующего давление P .

Перенумеруем введенные множества и перейдем к более общей записи: $L_1 = L_G$, $L_2 = L_S$, $L_3 = L_V$, $L_4 = L_\gamma$, $L_5 = L_b$, $L_6 = L_T$, $L_7 = L_P$.

Введем индекс k , принимающий значения от 1 до 7. Множества $L_k \subset L$, $k = 1, 2, 3, 4$, $L_5 \subset N$, $L_6 \subset 1$ и $L_7 \subset 1$. Символ $\subset$ обозначает, что множества L_k , $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ включены в множество справа или могут быть равны ему.

В общем списке $k = 1, 2, 3, \dots, K_L$, где K_L – целое число. В нашем списке $K_L = 7$, но в зависимости от того, какие параметры вводятся недетерминированными, оно может быть меньше или больше 7. В предельном случае, когда рассматривается задача минимизации энергии Гиббса в детерминированной постановке, все $L_k = \emptyset$, $k = 1, 2, 3, \dots, K_L$. Нам потребуется отдельный символ множества индексов r , характеризующий все параметры, задаваемые на входе неопределенными:

$$K = \bigcup_k L_k, \quad k = 1, \dots, K_L \text{ и } K = \{r/r = 1, \dots, r, \dots, n(K)\}.$$

Теперь введем вектор y , компонентами которого являются все неопределенные параметры:

$$y^T = (y_1, \dots, y_r, \dots, y_{n(K)}).$$

Таким образом, мы объединяем все параметры с погрешностями в один математический объект, что упрощает изложение.

Функциональную зависимость изменений параметра y_r в диапазоне его возможных значений можно выразить следующим образом:

$$y_r(\theta_r^q) = y_r^c - \Delta y_r / 2 + \Delta y_r \cdot \theta_r^q, \quad q \in Q, \quad (2.105)$$

где θ_r^q – q -я реализация числа θ_r в интервале $[0, 1]$; Q – множество представительных реализаций; $\Delta y_r = y_r^+ - y_r^-$, где y_r^+ , y_r^- – верхнее и нижнее ограничения на возможные изменения y_r ; $y_r^c = (y_r^+ + y_r^-) / 2$.

Мы вплотную подошли к ключевому вопросу решения задачи минимизации энергии Гиббса в условиях неопределенности. Определим процедуру выбора представительного числа точек $n(Q)$ в единичном $n(K)$ -мерном гиперкубе так, чтобы их проекции θ_r^q , $r \in K$, $q \in Q$ на все единичные координаты могли наилучшим образом отображать всю область неопределенности входной информации.

Это далеко не тривиальная проблема. До сих пор она не имеет окончательного решения в общем виде. Обычно конечное число реализаций $n(Q)$ векторного параметра неопределенности $\theta^T = (\theta_1, \dots, \theta_r, \dots, \theta_{n(K)})$ осуществляется методом статистических испытаний Монте-Карло. В задачах

с небольшим (≤ 5) числом элементов неопределенности на входе его применение может быть оправданно, но эффективность случайных реализаций резко снижается, когда размерность пространства неопределенности возрастает в два и более раз. Использование метода Монте-Карло становится “накладным”, поскольку требуется большое число точек, чтобы без сгустков и пропусков “усеять” ими все многомерное поле статистических испытаний. Не вдаваясь здесь в детали отдельной проблемы представительной характеристики многомерного пространства конечным, возможно наименьшим, числом точек, отметим, что их случайное размещение в принципе не может привести к наилучшему результату. Значительный, неприемлемый перерасход испытаний неизбежен. Во-первых, из-за того, что случайность не обеспечивает равномерности размещения в многомерном пространстве, когда число испытаний ограничено разумными пределами. В результате в одну область пространства они ложатся “кучно”, а в другие не попадает ни одной точки, т. е. образуются неисследованные “дыры”. Во-вторых, в проекциях на единичные координаты происходит дополнительное ухудшение представительности выборки. Проекции случайных точек затеняют друг друга, т. е. несколько точек сливаются в одну.

Поэтому было предложено несколько способов преодоления этого существенного недостатка метода Монте-Карло [Беляев, 1978; Жилинскас, Шалтянис, 1989]. Из всех предлагаемых подходов к представительному точечному сканированию многомерного пространства алгоритм Белова [Белов и др., 1973], основанный на теории линейных кодов, признан наиболее совершенным [Беляев, Макаров, 1973; Беляев, 1978].

Алгоритм Белова предусматривает расположение точек в узлах равномерной сетки, заданной внутри единичного гиперкуба. Под *равномерностью* подразумевается выполнение следующих требований.

1. Расстояние между наиболее близкими точками должно быть максимальным. Под расстоянием понимается сумма модулей разностей координат.

2. Одна из точек обязательно расположена в центре гиперкуба.

3. Любая точка имеет симметрично расположенную (относительно центра) точку.

4. Значения каждой проекции точек на каждую единичную координату из всех $n(Q)$ точек различны, т. е. затенение исключается.

Выполнение этих требований гарантирует равномерное распределение точек по объему гиперкуба и их проекцию на каждую единичную координату в отдельности. На рис. 2.8 приведен двумерный пример размещения 53 случайных точек в пространстве единичных координат $[0, 1]$: псевдослучайное по нормальному (а) и равномерному (б) законам распределения и по равномерной сетке Белова (в). Неравномерность случайного распределения видна, как говорится, невооруженным глазом. Помимо того, что случайное точечное сканирование образует “прорехи”, оно, к тому же, не предохраняет от затенения проекций точек на единичные оси. Из рис. 2.8 также следует, что размещение точек по равномерной сетке Белова обеспечивает значительно более равномерное, плотное и незатененное покрытие осей единичного квадрата. Со значительно меньшим числом точек достига-

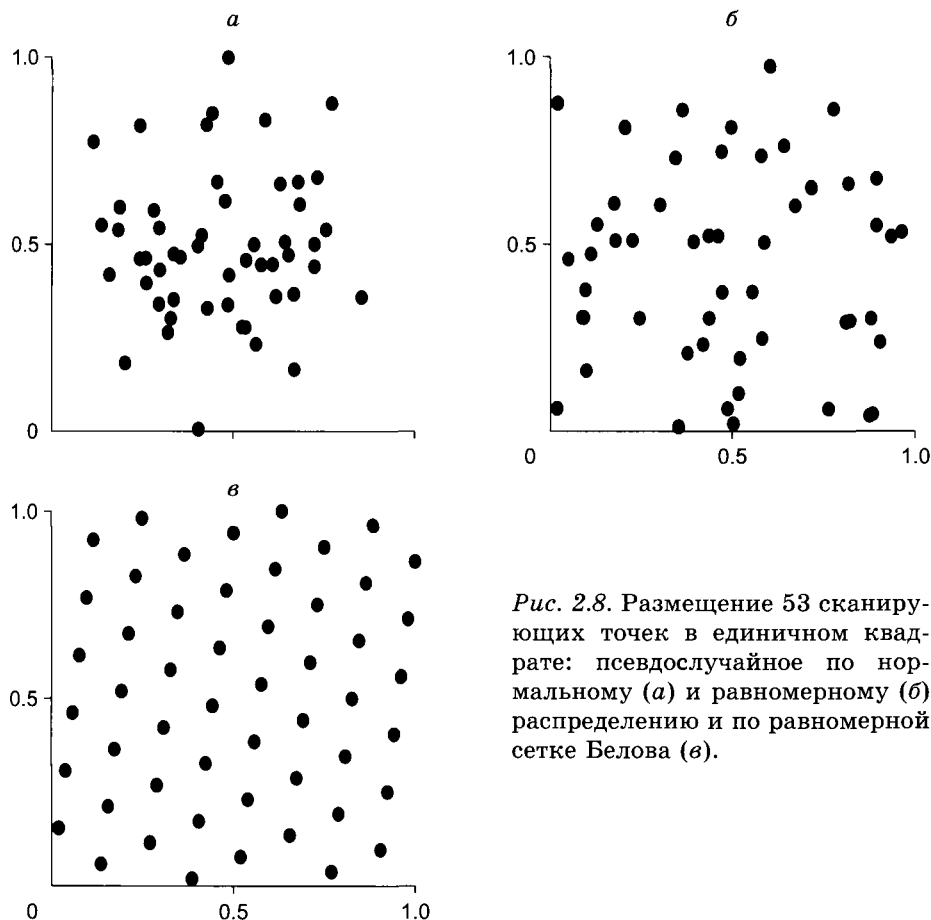


Рис. 2.8. Размещение 53 сканирующих точек в единичном квадрате: псевдослучайное по нормальному (а) и равномерному (б) распределению и по равномерной сетке Белова (в).

ется более представительная характеристика зоны неопределенности входных данных. Этот вывод распространяется и на многомерный случай, но его графическое представление на плоскости будет не столь наглядным как в двумерном образе. Процедура Белова позволяет решить задачу равномерного размещения точек в гиперкубе, когда $n(Q)$ простое число. Но такое ограничение несущественно, так как всегда можно выбрать простое число, близкое к необходимому числу представительных реализаций.

Если наряду с диапазоном изменения входных параметров известно предпочтительное (более вероятное) размещение точек в середине интервала, то весь интервал разбивается на подынтервалы и алгоритм Белова применяется к каждому из них с управляемым числом точек $n(Q)$ в подынтервалах. Таким способом можно просканировать зону неопределенности и в случаях асимметричного распределения в ней точек.

Независимо от способа зондирования зоны неопределенности исходной информации остается еще одна проблема – проблема учета корреляционных связей между элементами входных данных. По А.А. Макарову, Л.А. Мелентьеву [1973], один из приемов учета корреляционных связей

элементов входной информации в моделях энергетических хозяйств заключается в согласованном (симбатном) изменении тех элементов входной информации, которые по экономическому смыслу относятся к одной группе. Таким образом, все данные группируются по признаку их тесной взаимозависимости, и реализации (случайные или равномерные) относятся уже к целой группе, а не к отдельным элементам. Идея проста и естественна. Она опирается на знание и опыт специалиста, способного дать достаточно надежную классификацию исходных данных по их однородности и взаимозависимости. Ее, безусловно, можно приложить и к задачам термодинамического моделирования, поставленным как задачи выпуклого программирования с недетерминированными входными данными. Такой подход намного увеличивает эффективность зондирования входных данных в интервале ее неопределенности. Он позволяет учесть весьма сильные корреляционные связи между термодинамическими характеристиками минералов и (что также очень важно) значительно уменьшить число представительных реализаций.

Информацию о степени и структуре связей между входными данными в зависимости от параметра неопределенности θ в формуле (2.105) можно получить и путем апостериорного анализа результатов решений задачи на предварительном этапе моделирования. Задавая число реализаций $n(Q)$, сканируем зоны неопределенности по алгоритму Белова, размещая точки в гиперкубе равномерно или по другому распределению. Можно, конечно, использовать и метод Монте-Карло, но тогда число испытаний должно быть доведено до нескольких сотен или тысяч, что допустимо в исследовательских постановках, но неприемлемо в массовых приложениях. Затем производится классификация входных параметров по степени их взаимосвязи. Выделяются кластеры параметров с сильной и слабой (до полного отсутствия) внутригрупповой корреляцией между группами. Размерность гиперкуба в последующих решениях этой задачи понижается до числа выделенных групп, и сканирование производится синхронно по всем интервалам неопределенности входных параметров в одной задаче. Учет корреляционных связей лучше отражает характер взаимодействия входных данных, влияющих на передачу ошибок в результаты решений. Кроме того, группировка уменьшает число рассматриваемых сочетаний информации за счет исключения несущественных.

Вопрос о числе точек $n(Q)$ решается путем последовательного увеличения числа испытаний в ходе решений модельных примеров с одновременным анализом влияния их числа на устойчивость решений. Полученные оценки могут быть использованы в других однотипных задачах. Наш предварительный опыт показывает, что число отобранных точек в гиперкубе по алгоритму Белова должно быть приблизительно равно числу элементов неопределенности на входе, увеличенному в полтора-два раза. Такое число обеспечивает устойчивое, стабилизированное по составу и статистическим характеристикам решение задач термодинамического моделирования с недетерминированными исходными данными. Но этот предварительный вывод нуждается во всесторонней экспериментальной проверке на решении большого количества задач различного типа.

2.4.3.2. Формирование задачи и задание интервалов неопределенности

На первом этапе исследования термодинамических моделей определяется цель задачи, состав и структура недетерминированных параметров. Осуществляется объединение параметров в кластеры, сканирование интервалов неопределенности в которых производится синхронно (симбатно), т. е. в гиперкубе этот кластер представлен одной координатой. На этапе формулировки задачи выделяются те входные параметры, погрешности которых существенно влияют на результаты моделирования. Это не формализуемая процедура, которая опирается на опыт специалиста и анализ прошлого опыта моделирования. В табл. 2.1 приведены статистические оценки значений относительных ошибок стандартных потенциалов образования энергии Гиббса ΔG_T^0 и энтальпий ΔH_T^0 , стандартных энтропий S_T^0 и молярных объемов V_T^0 , а также коэффициентов фугитивности газов γ_g и активности компонентов водных растворов γ_w .

Погрешность параметра r вычисляется по формуле

$$\Delta_r = (\delta_r y_r) \cdot 100, \quad r \in K, \quad (2.106)$$

где Δ_r – погрешность параметра r ; δ_r – относительная погрешность параметра r ; y_r – величина параметра r ; K – множество параметров.

Погрешность Δ_r соответствует примерно удвоенной квадратичной ошибке среднего в выборке из m определений (измерений) параметра r . Диапазон возможных значений параметра r , иначе говоря, его интервал неопределенности, будет равен $2\Delta_r$. Но в общем случае выбор значения δ_r из табл. 2.1 (или какого-либо другого источника) определяется конкретными условиями задачи. Наименьшая погрешность во входных данных задается значением $\delta_{\min}$, а наибольшая – $\delta_{\max}$ (см. табл. 2.1).

Задание входных погрешностей посредством уже готовых, рекомендованных значений относительных ошибок, систематизированных в табличной или других формах, удобно и надежно, поскольку такой выбор, когда мы не располагаем более детальной информацией, опирается на статистические оценки, что является гарантией против субъективной недооценки или, наоборот, переоценки уровня неопределенности входных данных термодинамической модели. Если возникает необходимость проведения особо ответственных компьютерных экспериментов, то можно решить несколько задач с минимальными, максимальными, средними и промежуточными значениями δ_r и путем сопоставления прийти к обоснованным заключениям о степени достоверности результатов моделирования. В ПК “Селектор” предусмотрен также индивидуальный ввод погрешностей каждого параметра в его реальной размерности или в относительных числах.

2.4.3.3. Выбор представительного множества сочетаний исходных данных

Производится дискретизация задачи по вектору параметров y . Отбирается представительное число его значений, каждое из которых есть одно сочетание y_q его компонентов из области их возможных значений $y_r(\theta_r^q)$, $r = 1, \dots, r, \dots, n(K)$; $q \in Q$. Можно сказать, что $y_q = f(\theta^q)$, $q \in Q$ – дискретная функция вектора неопределенности θ . Наиболее полная и объективная

характеристика области неопределенности достигается путем равномерного размещения $n(Q)$ значений вектора θ в гиперкубе размерности $n(K)$ по алгоритму Белова. Сочетания могут отбираться и методом статистических испытаний Монте-Карло. Алгоритм Белова позволяет учитывать и вид закона распределения посредством деления единичной координаты на подынтервалы и применения точечного сканирования по равномерной сетке в подынтервальных гиперкубах с соответствующим числом точек в каждом из них. Чтобы учесть взаимные связи входных параметров, выделяются их попарные или групповые кластеры с помощью, например, факторного или кластерного анализа, и сканирование в них производится синхронно по одной координате единичного гиперкуба.

2.4.3.4. Минимизация и предварительный анализ решений

После того как сформирована задача, выбран метод сканирования зоны неопределенности входных данных и задано число решений $n(Q)$, равное количеству точек, равномерно размещенных в гиперкубе, или числу испытаний в методе Монте-Карло, производится расчет $n(Q)$ вариантов задачи. Обозначим вектор решений как

$$\chi_q^T = (G, H, S, U, V, G_M, G_V, M/V, X^T, x^T, u^T)_q, \quad q \in Q, \quad (2.107)$$

где χ_q – q -й вектор решений; $G = G(T, P)$ – минимальное значение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы, кал; $H = H(T, P)$ – энтальпия системы, кал; $S = S(T, P)$ – энтропия системы, кал/К; $V = V(T, P)$ – объем системы, см³; $G_M = G/M$ – приведенная энергия Гиббса системы по массе, кал/г; $G_V = G/V$ – приведенная энергия Гиббса системы по объему, кал/см³; M/V – плотность системы, г/см³; $X_q^T = (X_1, \dots, X_\alpha, \dots, X_{n(\Phi_q)})_q$ – вектор мольных количеств тех фаз мультисистемы, которые хотя бы один раз появились среди $n(Q)$ решений, т. е. множество Φ_Q можно определить символически как

$$\Phi_Q = \{ \alpha / \alpha \in \Phi, \forall (\alpha \in \Phi) \exists X_\alpha^q > 0, q \in Q \};$$

$x_q^T = (x_1, \dots, x_j, \dots, x_{L_q})$ – q -й вектор мольных количеств зависимых компонентов мультисистемы, которые хотя бы один раз появлялись среди $n(Q)$ решений, т. е. множество L_Q можно определить символически как

$$L_Q = \{ j / j \in L, \forall (j \in L) \exists x_j^q > 0, q \in Q \};$$

$u_q^T = (u_1, \dots, u_i, \dots, u_{n(N)})_q$ – q -й вектор двойственных решений (приведенных химических потенциалов независимых компонентов).

С целью обобщения записи удобно представить вектор χ_q , $q \in Q$ в виде

$$\chi_q^T = (\chi_1^q, \dots, \chi_l^q, \dots, \chi_N^q), \quad q \in Q, \quad (2.108)$$

где χ_l^q – l -я компонента вектора χ_q ; N – общее число компонентов вектора χ_q . Индекс T обозначает транспонирование.

Из полученных $n(Q)$ вариантов вычисляются основные статистические характеристики компонентов вектора χ : $\bar{\chi}$ – среднее значение χ_l , $l = 1, \dots, N$; S_{χ} – стандартные отклонения; $S_{\bar{\chi}}$ – стандартные ошибки; $v_{\bar{\chi}}$ – вариации среднего, определяемые по формуле $v_{\bar{\chi}} = 100 S_{\bar{\chi}} / \bar{\chi}$.

Назовем *фазовой группой* решения χ_q , $q \in Q$, которые имеют один и тот же фазовый состав. В табличной форме фазовые группы выдаются с перечислением фаз и количеством решений, попавших в одну группу, в числовом и процентном выражении. По умолчанию в ПК “Селектор” принимается, что расчеты статистических характеристик по фазовым группам выдаются на экран только у тех из них, в которые попало ≥ 20 % решений из общего числа $n(Q)$. Но по желанию пользователя “Селектора” пороговый процент может быть изменен в меньшую или большую сторону.

На третьем этапе делается предварительный вывод о степени влияния неопределенности входных данных на неопределенность решений. Если большинство решений попадает в одну, явно доминирующую фазовую группу, то решение задачи можно считать законченным. В качестве оптимального варианта принимается среднее по доминирующей фазовой группе со статистическими оценками, характеризующими меру рассеивания компонентов вектора χ . В общем случае выбор доминирующей фазовой группы – операция, в которой, с одной стороны, используются неформальные соображения и опыт специалиста, а с другой – чисто количественные показатели.

Если в одну группу попадает более 70–90 % решений, а в другую – менее 20–30 %, то выбор доминирующего варианта можно сделать с большой степенью надежности, исходя только из количественных показателей – процентного распределения числа решений по фазовым группам. Но в тех ситуациях, когда процентные соотношения по группам сопоставимы между собой, различия не превышают 10–15 %, выбор предпочтительного варианта зависит от экспертной неформальной оценки специалиста, принимающего во внимание весь информационный контекст термодинамической модели. К сожалению, несмотря на большое значение экспертных оценок, они не всегда устраняют неоднозначность выбора среди конкурирующих вариантов. Поэтому необходимо привлекать дополнительные приемы формализации процесса принятия решений в условиях неопределенности.

2.4.3.5. Расчет оценочной матрицы

Чтобы сопоставить между собой различные варианты решений, необходимо установить критериальную функцию такого сравнения. В детерминированных задачах термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования в изобарно-изотермических условиях одному вектору исходных параметров могут соответствовать один или несколько вариантов решения. В данном случае многовариантность решений связана с введением ограничивающих условий на вектор x . Тогда с одним и тем же вектором исходных параметров можно получить разные результаты, если каждое решение соответствует различным вариантам задания ограничивающих условий на вектор x , но входные параметры (компоненты

вектора y) остаются неизменными во всех вариантах. Сравнивая значения минимума целевой функции G в различных вариантах, мы можем установить то решение, которое является самым минимальным, т. е. наиболее равновесным.

В недетерминированной постановке решается серия из $n(Q)$ задач с различным сочетанием исходных параметров y_q . Выбор лучшего варианта их прямым сопоставлением по минимальным значениям энергии Гиббса здесь уже невозможен. Сопоставимыми оказываются только те решения, критериальная функция которых рассчитывается с одним и тем же сочетанием исходных данных. К тому же, в данном случае критериальной функцией не может быть функция минимумов целевой функции – потенциал Гиббса.

Во-первых, эти варианты могут иметь различные исходные значения вектора b , температуры и давления. Нельзя сравнивать варианты по минимуму G , если температура, давление и состав по независимым компонентам у них различны.

Во-вторых, если даже сопоставляются варианты с одним и тем же вектором b , температурой и давлением, они оказываются несопоставимыми из-за различия других компонентов векторов входных параметров y_q , $q \in Q$.

Поэтому в качестве оценочной функции (ОФ) логично было бы взять величину

$$e_{tq} = \sum_j v_{qj} \hat{x}_{tj} - \sum_i b_{qi} \hat{u}_{ti} - \sum_j \hat{z}_{qj} \hat{x}_{tj}, \quad j \in R, i \in N, \quad (2.109)$$

которая характеризует отклонения от выполнения условий дополняющей нежесткости (условия ортогональности) в задачах термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования и с учетом наложения одно- и двусторонних ограничений на вектор x . В формуле (2.109) v_{qj} – приведенный химический потенциал зависимого компонента j в решении q ; $\hat{x}_{tj}$ – мольное количество зависимого компонента j в решении t ; $\hat{u}_{ti}$ – двойственное решение i -го независимого компонента j в решении t ; $\hat{z}_{qj}$ – двойственное решение, связанное с наложением дополнительных ограничений на x_{qj} [Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997]; размерность ОФ (2.109) в молях. Чем больше значение $|e_{tq}|$, тем “хуже” решение, и, наоборот, чем меньше значение $|e_{tq}|$, тем “лучше” решение.

Критериальная функция (2.109), построенная с помощью оценочной матрицы, является эффективным средством поиска в полученном наборе вариантов решений тех, которые совместимы с множеством правильных фазовых групп. Однако эта оценочная функция имеет недостаток, связанный с тем, что она не чувствительна к незначительным (малым) независимым компонентам (порядка $b_i < 10^{-6}$ моль) и соответствующим им зависимым компонентам. Причина заключается в том, что в уравнении (2.109) значения b_i и x_j играют роль “весовых множителей” для химических потенциалов u_i и v_j . Соответственно, чем больше значения b_i и x_j , тем сильнее они влияют на величину оценочной функции (2.109).

Используя условия Куна–Таккера (2.15), модифицируем функцию (2.109) таким образом, чтобы вместо мольных количеств компонентов сравнивались химические потенциалы независимых и зависимых компонентов по t -м и q -м вариантам решений:

$$e_{tq}^{(v)} = \sum_j v_{qj} - \sum_j \sum_i a_{ij} \hat{u}_{ti}, \quad t, q \in Q, \quad j \in L, \quad i \in N. \quad (2.110)$$

Безразмерная оценочная функция $e^{(v)}$ значительно более чувствительна к микрокомпонентам, которые, в свою очередь, более зависимы от изменений входных параметров, чем основные компоненты (подобные H_2O). На практике получено достаточно устойчивое поведение функции (2.110) в задачах с различным набором компонентов со значительной вариацией валового состава систем.

Теоретически ОФ (2.109) или (2.110) в каждом из $n(Q)$ вариантов решения должна быть равна нулю в пределах точности вычислений. Но она не будет равна нулю, если ее рассчитывать с различными сочетаниями входных параметров и постоянными значениями $\hat{x}$, $\hat{u}$, $\hat{v}$ и $\hat{z}$ или с одним и тем же сочетанием входных параметров, но с различными решениями по $\hat{x}$, $\hat{u}$, $\hat{v}$ и $\hat{z}$. Можно сказать, что оценочные функции, согласно условиям минимума энергии Гиббса по теореме Куна–Таккера [Карпов, 1981; Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997], характеризует меру отклонения от равновесных (наилучших) решений.

Таким образом, $n(Q)$ сочетаний исходных данных y_q , $q = 1, \dots, n(Q)$ приводят к $n(Q)$ решениям вектора $\chi_t = 1, \dots, n(Q)$ и $n(Q) \times n(Q)$ значениям выбранной ОФ – матрице E :

$$E = e_{tq}, \quad t = 1, \dots, n(Q), \quad q = 1, \dots, n(Q).$$

Матрицу E можно представить в виде таблицы, в которой строки соответствуют различным вариантам решений χ_q , а столбцы – различным сочетаниям исходных данных y_q (табл. 2.2).

Сопоставляться между собой могут значения, записанные в одном столбце. Матрицу E обычно называют “платежной”, но в дальнейшем изложении мы не будем использовать неуместный здесь финансово-экономический термин, а остановимся на более приемлемом нейтральном названии – *оценочная матрица E* , или *матрица решений*.

Таблица 2.2

Оценочная матрица E

$\chi \backslash y$	y_1	...	y_q	...	$y_{n(Q)}$
χ_1	e_{11}	...	e_{1q}	...	$e_{1 \ n(Q)}$
χ_2	e_{21}	...	e_{2q}	...	$e_{2 \ n(Q)}$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
χ_t	e_{t1}	...	e_{tq}	...	$e_{t \ n(Q)}$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
$\chi_{n(Q)}$	$e_{n(Q)1}$	...	$e_{n(Q)q}$		$e_{n(Q) \ n(Q)}$

Оценочная матрица дает общую количественную характеристику совокупности из $n(Q)$ решений, отображающих неопределенность входных данных. Значения e_{tq} , записанные в какой-либо строке матрицы E , представляют неоднозначную оценку соответствующего варианта решения, и поэтому сопоставление всех χ_q , $q \in Q$ требует расчета дополнительных оценок:

а) среднеарифметические значения ОФ по вариантам:

$$\bar{e}_t = \frac{1}{Q} \sum_{q=1}^Q e_{tq}.$$

Расчет ведется из предположения, что все рассматриваемые сочетания равновероятны;

б) максимальные значения ОФ по вариантам:

$$\max e_t = \max_q e_{tq}.$$

Это наибольшая величина в q -й строке матрицы E ;

в) минимальное значение ОФ по вариантам:

$$\min e_t = \min_q e_{tq};$$

г) максимальное значение риска:

$$\max R_t = \max_q R_{tq},$$

где $R_{tq} = e_{tq} - \min_t e_{tq}$.

Риск R_{tq} – отклонение ОФ в решениях с сочетанием исходных данных y_q от минимального значения в столбце q матрицы E . В отличие от величины $\min e_t$, минимум ОФ в расчете матрицы риска вычисляется не по строкам, а по столбцам.

Фактически матрица риска

$$R = R_{tq}, t, q = 1, \dots, n(Q)$$

есть мера отклонения значения ОФ от выбранного стандартного уровня. В принципе, определение стандартного уровня может быть различным в зависимости от цели исследования. Так, вместо значения $\min_t e_{tq}$ можно взять e_{tq} , $t = q$, т. е. значения ОФ по диагонали. Но чтобы прийти к определенным рекомендациям по выбору отсчетных уровней, необходимо провести дополнительные исследования.

2.4.3.6. Выбор вариантов по оценочной матрице

Критерии выбора предпочтительных решений в условиях неопределенности основаны на использовании характерных оценок.

1. В ряде случаев приемлемым является критерий Лапласа – наименьшее среднее ОФ:

$$\min_t \bar{e}_t = \min_t \frac{1}{Q} \sum_{q=1}^Q e_{tq} \rightarrow \hat{\chi}_L. \quad (2.111)$$

Критерий Лапласа соответствует принципу “недостаточного основания”, т. е. исходит из допущения, что нет оснований предпочесть то или

иное сочетание входной информации, поэтому принимается, что они равновероятны. Хотя предположение о равновероятности всех $n(Q)$ сочетаний – только одна из возможных гипотез, в условиях неопределенности принцип “недостаточного основания” представляет безусловный интерес.

Предположение о минимуме среднего по строчным вариантам оценочной матрицы будет справедливым в одних случаях и необоснованным в других. Это обстоятельство – основной недостаток критерия “недостаточного основания”. В оценочной функции средний минимальный разброс значений e_{tq} по строкам матрицы E относительно ее диагональных элементов e_{tq} , $t = q$, имеющих нулевое значение, не обязательно указывает на лучший вариант решения (или лучшее сочетание входных данных).

2. В критерии Лапласа предполагается, что все сочетания исходных данных равновероятны. Здесь не используется информация о характере распределения величины оценочной функции. По предположению В.В. Хоменюка [Трухаев, 1981], вероятность действия среды можно связать со статистической оценкой каждого сочетания, исходя из его вклада в суммарное значение оценочной функции по всем выборочным сочетаниям. Таким образом, В.В. Хоменюк предлагает в выборе предпочтительных решений из их множества на выходе использовать информацию о распределении значений оценочной функции. Предполагается, что среда будет предпочитать выбор с меньшей вероятностью такого состояния среды из их множества Q , вклад которого в суммарное значение оценочной функции по всем Q решениям будет иметь меньшую величину по сравнению с другими значениями. Такое предположение основано на модели поведения среды, стремящейся в среднем повысить значения оценочной функции в процедуре принятия решений в условиях неопределенности. Итак, чтобы определить критерий Хоменюка по $n(Q)$ решениям, вычисляем вероятность каждого сочетания по формуле

$$\hat{p}_q = \frac{\sum_t e_{tq}}{\sum_t \sum_q e_{tq}}.$$

Тогда выбор оптимального варианта с использованием критерия Хоменюка имеет вид

$$\min_t \hat{e}_t = \min_t \left(\sum_q \hat{p}_q e_{tq} \right) \rightarrow \hat{\chi}_x. \quad (2.112)$$

3. Критерий Вальда

$$\min_t (\max_i e_i) = \min_t \max_q e_{tq} \rightarrow \hat{\chi}_B \quad (2.113)$$

ориентирован на неблагоприятный случай – лучший вариант выбирается из наихудших. Он гарантирует, что ОФ не будет больше некоторой величины. Минимаксный критерий является наиболее осторожным (консервативным) критерием. Он страхует от негативного выбора в условиях отсут-

ствия точной информации об объективном состоянии среды. Это свойство позволяет считать критерий Вальда одним из фундаментальных в практике принятия решений в условиях неопределенности. Если по условиям задачи требуется отыскать решение, в котором ОФ должна максимизироваться (чем больше ОФ, тем “лучше”, чем меньше ОФ, тем “хуже”), то вместо минимакса используется максимин:

$$\max_t (\min e_t) = \max_t \min_q e_{tq} \rightarrow \hat{\chi}_{\max \min}. \quad (2.114)$$

4. Критерий Сэвиджа

$$\min_t (\max R_t) = \min_t \max_q R_{tq} \rightarrow \hat{\chi}_c \quad (2.115)$$

можно назвать критерием минимального риска. Хотя, как и в (2.111), здесь также используется минимаксный принцип, критерий Сэвиджа дает несколько иную оценку выбора, поскольку он работает на величинах отклонения от принятого отсчетного состояния.

5. В критерии Гурвица (критерий “пессимизма–оптимизма”) минимизируется линейная комбинация максимального $\max e_t$ и минимального $\min e_t$ значений выбранной ОФ:

$$\min_t [\alpha \max e_t + (1 - \alpha) \min e_t] \rightarrow \hat{\chi}_\Gamma. \quad (2.116)$$

Если $\alpha = 1$, то критерий Гурвица превращается в критерий Вальда, а если $\alpha = 0$, то он указывает на миниминный выбор, который предполагает реализацию самых благоприятных обстоятельств, что вряд ли возможно или, по крайней мере, является весьма маловероятным событием. Практически трудно найти количественное выражение тех долей пессимизма и оптимизма, которые на интуитивном уровне управляют принятием решений. Поэтому чаще всего без обсуждения принимается, что величина множителя $\alpha = 0.5$, как компромиссная средняя точка зрения. Можно использовать и обратный порядок действий. В выбранном решении апостериори вычисляется весовой множитель α , который в дальнейшем служит пороговым показателем соотношения пессимизма и оптимизма в решении других задач одного и того же типа. Впрочем, такой же обратный порядок анализа можно применить и к критериям Вальда и Сэвиджа. С помощью имитационных экспериментов можно будет уточнить индикаторные свойства критериев Вальда и Сэвиджа, проградуировав их на моделях с известными характеристиками. Но это – тема специальных исследований. Сейчас же, не выходя за рамки настоящей работы, укажем ситуации, в которых использование критериев Вальда, Сэвиджа и Гурвица оказывается полезным с точки зрения получения дополнительной информации.

1. Если все критерии (исключая минимин Гурвица с $\alpha = 0$) дают один и тот же результат, то из этого следует, что, хотя входные данные в модели заданы с интервалами неопределенности, само решение весьма достоверно и проблем, связанных с геохимической интерпретацией результатов, не возникает.

2. Разнойой в показаниях критериев свидетельствует о необходимости дополнительного анализа результатов моделирования с использованием в полной мере неформальных соображений специалистов.

3. Вычисление энергетических свойств термодинамической системы с неопределенными входными данными. Использование дополнительных критериев позволяет определить возможные границы варьирования термодинамических свойств системы и выбрать наиболее предпочтительные решения.

Отдавая приоритет классическим критериям Вальда, Лапласа, Сэвиджа и Гурвица, мы, тем не менее, прямо или косвенно будем учитывать и оценки по совокупности других критериев, что позволяет с большей объективностью рассмотреть структуру и состав решений в зоне неопределенности выходных данных термодинамической модели.

2.4.4. Алгоритм моделирования в условиях неопределенности входной информации

В ходе последовательного анализа выявляется один вариант решения, который рекомендуется как окончательный результат. Это решение находится в доверительных границах, определяемых обычной статистической процедурой. Выбор одного варианта не превращается в проблему, если он представляет фазовую группу с сильным доминированием по числу попавших в нее решений или если вся совокупность критериев указывает на один и тот же вариант.

Если же неопределенность велика, нет явного доминирования одной фазовой группы над другой, то окончательный выбор является прерогативой специалиста с его знанием предметной области и с возможностью учета всей информационной среды, в рамках которой осуществляется термодинамическое моделирование. Но даже такой субъективный выбор опирается на результаты анализа всех предшествующих этапов, что позволит избежать грубых просчетов и ошибок.

Как указывалось ранее, моделирование в условиях неопределенности не предполагает обязательного получения единственного решения. Если состав и структура решений оказались такими, что выделение одного предпочтительного варианта затруднительно, это свидетельствует о том, что неопределенность исходной информации действительно приводит к непреодолимой неоднозначности выбора. В таких ситуациях выделяется несколько равноценных вариантов и производится дополнительный, более детальный анализ влияния детерминированности входных параметров с целью установления тех элементов неопределенности, которые вносят основной вклад в рассеивание результатов моделирования. В известном смысле эта процедура частично относится к решению обратных физико-химических задач. Последовательно варьируя интервалы неопределенности входных параметров, мы можем прийти к заключению о существовании грубых ошибок (в том числе несогласованности) в определении термодинамических свойств у одного или нескольких зависимых компонентов модели. На этом можно остановиться, ставя вопрос о необходимости их

исправления. Но можно попытаться путем постановки специальных численных экспериментов на эталонных термодинамических системах с участием ошибочных параметров скорректировать их значение и затем заново решить задачу с уточненными входными данными [Карпов и др., 1996; Chudnenko et al., 2004].

2.4.4.1. Группировка: уменьшение размерности пространства неопределенности

Объединение входных параметров пространства неопределенности в группы – самый легкий способ упростить задачу, однако он далеко не тривиален. Если мы располагаем априорной информацией относительно корреляции между некоторыми входными параметрами, то такие входные величины могут быть объединены вместе в процессе сканирования пространства неопределенности. Но пока не существует формальных критериев о том, что может и что не может быть объединено в одну группу.

Большим подспорьем здесь оказываются факторный или кластерный анализ. Их идеология строится на эвристическом предположении о том, что гетерогенность множества данных можно представить в n -м пространстве примерно так же, как неравномерное распределение точек (со сгущениями и разрежениями) на плоскости или в трехмерном евклидовом пространстве. По результатам кластерного анализ аналогичен факторному методу, но он более нагляден, выразителен и более прост в интерпретации [Гусев и др., 1974; Parks, 1966]. Особенно ценно в кластерном анализе графическое представление иерархических связей выделенных групп и подгрупп. Кластерный анализ дает естественную, объективно существующую группировку массива данных, без введения каких-либо априорных соображений. Кроме того, он выделяет основные (существенные) факторы (или переменные) исходной совокупности, что позволяет в дальнейшем сократить их количество.

Группировка зависимых компонентов в кластеры с сильной корреляционной связью дает основание рассматривать их как одно целое, поэтому в дальнейшем сканирование интервалов неопределенности входных параметров этих зависимых компонентов можно производить синхронно по одной единичной координате. Тем самым, во-первых, уменьшается размерность пространства неопределенности входных данных – размерность вектора θ , во-вторых, устраняется их коррелированность, которая влияет на передачу ошибок от входных параметров к искомым.

Если же мы не располагаем никакой заслуживающей доверия исходной информацией относительно явной корреляции между входными параметрами, самым надежным решением будет задание групп, каждая из которых состоит из одной входной переменной. Это тривиальное решение не будет привносить никакой дополнительной субъективной погрешности на начальном этапе исследования пространства неопределенности.

2.4.4.2. Квантили: инструмент, позволяющий усилить критерии принятия решения

С помощью критериев определения предпочтительных решений (2.111)–(2.116) выбирают одну точку из $n(Q)$ полученных вариантов реше-

ний в пространстве неопределенности. Однако любой статистический критерий имеет собственную погрешность оценки, которая зависит от объема выборки $n(Q)$ и многих других факторов. Поэтому, чтобы получить стабильные результаты, в общем случае необходимо выполнить целый ряд вычислений, использующих разные центры и величины входных интервалов неопределенности, а также различные значения $n(Q)$. Последовательный статистический анализ таких расчетов может значительно увеличить вероятность правильного критериального выбора.

В то же время к достаточно представительной выборке (например, $n(Q) > 100$) может быть применена и менее трудоемкая статистическая методика, известная как квантили или проценты [Афифи, Эйзен, 1982]. Квантиль порядка q , или q -квантиль x_q набора данных, определяется как значение, ниже которого лежит q -я часть выборки. Например, 0.5 квантиль является медианой набора данных. Квантиль порядка q , выраженный в процентах, называется "процентиль".

Самый простой метод вычисления квантилей используется на упорядоченном наборе данных. Обозначим q -квантиль дискретного вектора наблюдений X , отсортированного в возрастающем порядке, как $\hat{X}_q$. Тогда

$$\hat{X}_q = X_{N1}, \quad (2.117)$$

где n – объем выборки; $N1 = [q \cdot n]$; $[z]$ – целая часть вещественного числа z . На практике наиболее часто используется 0.05 квантиль (5% -й процентиль).

Критерий Лапласа $\hat{\chi}_L$ (2.111) выбирает из полученных решений единственную t -ю точку (которой соответствует также единственная $q = t$ комбинация входных данных). Согласно уравнениям (2.111) и (2.117), критерий Лапласа с 0.05 квантиль выбирает несколько точек, таких как

$$\hat{\chi}_{L,0.05} = |\bar{e}_t - e_{tq}|_{N1}, \quad q = t, \quad t \in Q, \quad (2.118)$$

где значения $|\bar{e}_t - e_{tq}|$, $q = t$, отсортированы в возрастающем порядке; $N1 = [0.05 \cdot n(Q)]$. Вместо выбора одной t -й строки оценочной матрицы (уравнения (2.109), (2.110), см. табл. 2.2), критерий Лапласа с 0.05 квантиль выбирает $N1$ строк таких, что

$$|\bar{e}_t - e_{tq}| < \chi_{L,0.05}. \quad (2.119)$$

Таким же образом, используя, например, уравнение (2.112), критерий Хоменюка с 0.05 квантиль вычисляется как

$$|\hat{e}_t| < \hat{\chi}_{H,0.05}. \quad (2.120)$$

Пусть $N1 = 0.05 \cdot n(Q)$ есть число, равное 5 % от величины выборки. Обозначим через $\Theta = \{t_1, \dots, t_{N1}\}$ набор индексов строк оценочной матрицы, отобранных по критерию Лапласа с 0.05 квантиль. Подмножество Θ , т. е. все индексы строк, где существует фазовая группа Φ_{gr}^p , может быть обоз-

начено как $\theta_{gr}^p \subseteq \Theta$. Тогда отбор доминирующей фазовой группы (парагенезиса) с использованием критерия Лапласа с 0.05 квантиль может быть выражен следующим образом:

$$\max_p \{ \delta_{gr}^p \} \rightarrow \Phi_{gr}^p, \quad (2.121)$$

где $\delta_{gr}^p = \frac{n(\theta_{gr}^p)}{n(\Theta)}$ является частотой появления p -й фазовой группы (парагенезиса).

Отбор “лучшего” набора входных значений G_j^0 с использованием критерия квантили Лапласа может быть выполнен путем расчета среднего значения по $N1$ отобраным решениям и соответствующим входным параметрам:

$$G_j^* = \sum_t G_{jt}^0 / N1, \quad t \in \Theta, \quad j \in L. \quad (2.122)$$

Если $N1$ достаточно большое (20–30 или более), то интервал неопределенности для входных величин G_j^* может быть скорректирован, например, приравнен к величине G_j^* плюс–минус два стандартных отклонения по $N1$ отобраным вариантам.

2.4.4.3. Фильтры: “просеивание” полученных решений с использованием независимой информации

Во многих случаях имеется некоторая независимая экспериментальная или геохимическая информация относительно (равновесного) компонентного состава, концентраций или активностей (рН, Eh, фугитивности газов и т. д.). Эта информация может использоваться двумя способами:

1) расчет метастабильного равновесия заданием одно- или двусторонних ограничений на мольные количества некоторых зависимых компонентов [Karpov et al., 1997, 2002] при вычислении каждого из $n(Q)$ равновесных состояний с последующим выбором оптимальной точки в пространстве неопределенности;

2) вычисление неограниченных “полных” равновесных состояний во всех заданных точках пространства неопределенности, но при этом необходимо производить фильтрацию или “экранирование” выборки полученных вариантов решений (вычеркивание строк оценочной матрицы).

Самый простой фильтр может быть создан, если априорно известна стабильная группа фаз (“равновесный парагенезис”). Все расчетные точки, прошедшие через фильтр, с индексами t^* определяются как

$$t^* \in Q^* = \{t / \Phi_{Eq} \equiv \Phi_{gr}^S\}, \quad (2.123)$$

где Φ_{Eq} – набор устойчивых фаз, появляющихся в ненулевых количествах в расчетных равновесных состояниях, а Φ_{gr}^S – устойчивая группа фаз (или, возможно, та, что отобрана в соответствии с используемыми критериями на предшествующем шаге исследования пространства неопределенности).

Другой вид фильтра может быть построен, если известны некоторые экспериментальные ограничения для общей растворимости тех или иных компонентов, фугитивностей газов, равновесных рН или Eh:

$$t^* \in Q^* = \{t/n(R^*) > 0 \wedge F^{(t)} \neq 0\}, \quad (2.124)$$

где $R^* = (R_1, \dots, R_r, \dots, R_{n(Lim)})$ – набор ограничений для $n(Lim)$ выходных параметров “Селектора”; $F^{(t)}$ – булева переменная применения всех ограничений из набора R^* к решению t -й выборки из набора Q ; $F^{(t)} = F_1^{(t)} \cap \dots \cap F_r^{(t)} \cap \dots \cap F_{n(Lim)}^{(t)}$. Это условие ложно ($F_r^{(t)} = 0$), если значение r -го расчета из t -й точки решения не удовлетворяется в пределах R_r интервала ограничений, и истинно ($F_r^{(t)} = 1$), когда $\underline{R}_r \leq \chi_r^{(t)} \leq \bar{R}_r$.

Например, если t -й вариант решения включает водную фазу ($S_w^{(t)} \neq 0$) и расчетное значение рН попадает в пределы заданного интервала R_1 между минимумом $\underline{pH}$ и максимумом $\bar{pH}$, то первое условие истинно: $F_1^{(t)} = \{pH \leq pH^{(t)} \leq \bar{pH}\} = 1$. Если второе условие проверяет, попадает ли расчетная концентрация кальция [Ca] между допустимыми минимальными и максимальными значениями $[\underline{Ca}]$ и $[\bar{Ca}]$, то $F^{(t)} \neq 0$ только тогда, когда $F_2^{(t)} = [\underline{Ca}] \leq [Ca]^{(t)} \leq [\bar{Ca}] \neq 0$.

В принципе, любое число условий фильтра подобных (2.123), (2.124) может быть объединено в сложный фильтр при использовании логических операций “и”, “или” или “не” в зависимости от того, что известно относительно экспериментального или естественного прототипа изучаемой системы. Два крайних случая применения фильтров: все расчетные точки пройдут через фильтр ($Q^* \equiv Q$) или не пройдет ни одна точка ($Q^* \equiv \emptyset$) – явное указание на то, что условия задания фильтров не были обоснованы должным образом. В общем случае применение фильтров позволяет использовать алгоритм исследования пространства неопределенности в решении различных обратных физико-химических задач термодинамического моделирования.

2.4.4.4. Логическая схема алгоритма адаптивного моделирования в условиях неопределенности входных параметров

Общая схема предлагаемого подхода решения задач термодинамического моделирования в условиях неопределенности приведена на рис. 2.9.

Рассмотренная схема предполагает единый вычислительный процесс, так же как и решение детерминированных задач. Вместе с тем сам анализ результатов решения производится на основе неформального участия специалиста, который решает, достигнута ли достаточная степень точности исследуемых параметров и имеется ли необходимость выполнения следующих циклов. Формальным критерием конца вычислений может быть то, что никакое дальнейшее уточнение не представляется возможным, так как в предыдущем цикле интервалы неопределенности не могли быть существенно уменьшены.

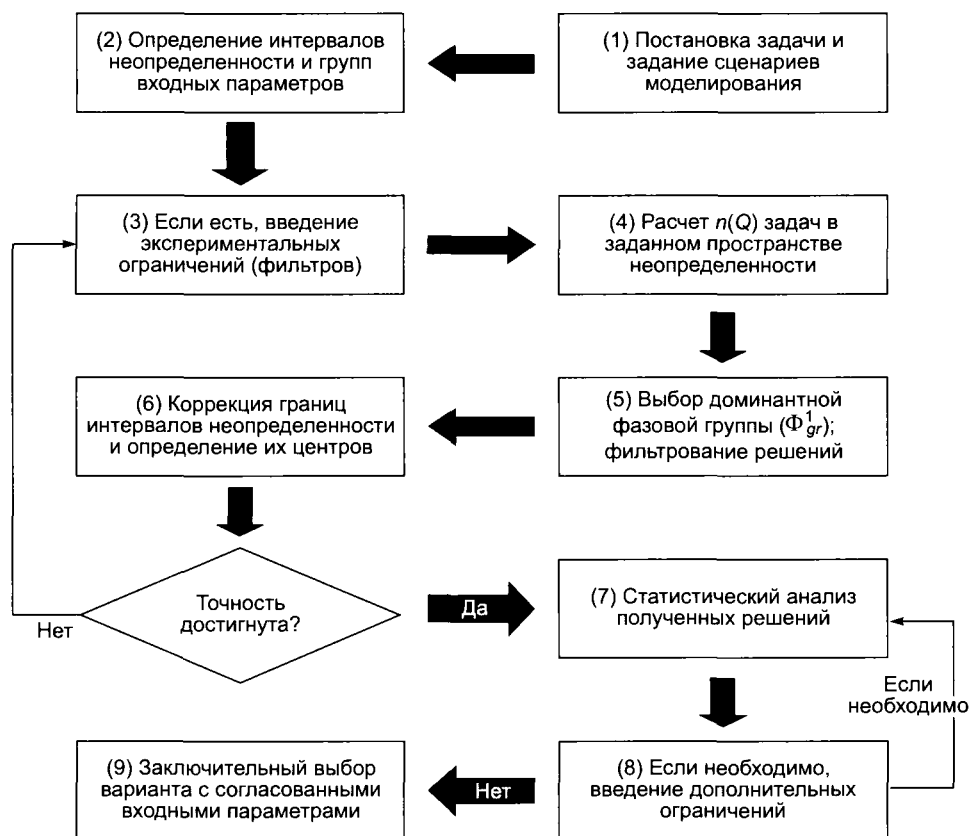


Рис. 2.9. Блок-схема адаптивного алгоритма моделирования в условиях неопределенности входных данных.

Важно использовать более чем одну форму оценочной функции и более чем один критерий принятия решения, особенно в форме квантилей, полученных с различными объемами выборки $n(Q)$. Подобные или близкие результаты, достигнутые с помощью различных критериев принятия решения в различных объемах выборки, могут рассматриваться как свидетельство хорошей внутренней согласованности “оптимизированного” входного набора данных. Если имеется независимая экспериментальная информация, то применение фильтров позволяет получить более представительный набор точек в пространстве неопределенности, особенно в водных системах, где одним анализом групп фаз не всегда можно добиться необходимой чувствительности модели.

3.1. Основные функциональные возможности

Исследование процессов физико-химической эволюции реальных гео-химических и петрологических объектов на современном уровне невозможно без компьютерного моделирования сложных естественных и экспериментальных гетерогенных систем. Следовательно, развитие такого подхода нуждается в программном обеспечении, которое облегчает управление термодинамическими базами данных, предлагает более совершенную технологию постановки задачи, построения, хранения и повторного использования моделей, обеспечивает взаимосвязь сложных термодинамических вычислений с удобным и легко интерпретируемым представлением результатов. Программный комплекс “Селектор”, реализующий подход выпуклого программирования к вычислению равновесия в гетерогенных системах минимизацией термодинамических потенциалов, содержит все необходимые структуры данных и алгоритмы, объединенные в интегрированную оболочку, работающую в среде Microsoft Windows на PC совместимых компьютерах.

3.1.1. Общие характеристики

Построение первого прототипа программного комплекса “Селектор” было осуществлено в начале 70-х гг. прошлого столетия в виде расчетного модуля для универсальных ЭВМ типа БЭСМ [Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981]. Версии, разработанные до 1987 г., основывались на модификации алгоритма наискорейшего спуска. Позднее, в версии “Селектор” для ЕС ЭВМ [Chudnenko et al., 1995], вычислительное ядро было заменено на много более эффективным и устойчивым алгоритмом метода внутренних точек (МВТ), появились первые интегрированные базы термодинамических данных. В настоящее время в ПК “Селектор” используется модификация этого метода (МВТ-2) [Chudnenko et al., 2002], позволяющая получать сверхточные результаты расчетов, имеются представительные базы данных термодинамических характеристик веществ и программные средства управления, автоматизировано создание новых физико-химических моделей, встроен механизм обработки и визуализации расчетных данных, позволяющий значительно ускорить трудоемкий процесс интерпретации результатов моделирования.

Основные возможности ПК “Селектор” включают:

- расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма;

- изучение метастабильных, неполных и промежуточных равновесий с включением дополнительных ограничивающих условий;
- исследование неравновесной эволюции систем на основе принципа частичного равновесия;
- моделирование физико-химической динамики взаимодействующих между собой резервуаров с обменными и сквозными потоками вещества в виде групп подвижных фаз, в том числе модели проточных и последовательных реакторов;
- расчеты в режиме исследования влияния неопределенности исходной термодинамической информации и химического состава на точность решения;
- расчет, согласование и корректировка исходных термодинамических данных.

Области возможного применения:

- петрология и геохимия, геохимия нефти, гидрохимия, глобальные и локальные геохимические циклы вещества, химическая технология;
- природные экзотермальные процессы горения и самонагрева пород в процессе метаморфизма и плавления; окисление сульфидов, серы и углеводородов в породах, шахтах, хранилищах; минеральные пожары;
- геотермальные источники; природные и искусственные ячейки термальной циркуляции в земной коре; глубинное и поверхностное выщелачивание; физико-химические процессы в технических системах нагрева; физико-химические модели сгорания угля и нефтепродуктов; контроль и оптимизация водно-солевого баланса в процессах взаимодействия “вода–порода”, например, растворение, перемещение, испарение, конденсация, смешивание, нагревание, охлаждение и взаимодействие с другими системами; поиск эффективных составов растворителей и осадителей; геохимия подземных и поверхностных вод;
- геохимия окружающей среды; физико-химические процессы загрязнения окружающей среды; модели физико-химических барьеров, связанных с техногенными отходами, включая ядерные;
- почвоведение, ирригация и мелиорация;
- химическая технология органических, неорганических и вяжущих материалов;
- процессы горения, взрыва, детонации;
- аналитическая химия;
- гидро- и пирометаллургия;
- другие области физико-химических приложений.

Основные расчетные величины:

- фазовый и компонентный состав системы (в молях, граммах и массовых процентах);
- коэффициенты активности зависимых компонентов;
- свободная энергия Гиббса, функция Гельмгольца, энтальпия, энтропия, свободная энергия и объем зависимых компонентов и системы в целом;
- химические потенциалы независимых компонентов;
- E_h , pH , ионная сила и моляльности компонентов в водном растворе;

- фугитивности и парциальные давления газов;
- давление в заданном объеме;
- температура горения;
- температура, давление и продукты распада взрыва и детонации.

Технические характеристики:

- работает на любых персональных компьютерах, совместимых с IBM PC, под управлением Microsoft Windows;
- начальная инсталляция занимает на жестком диске порядка 25–30 Мбайт в зависимости от комплектации;
- включает базы термодинамических данных общим объемом 2500 записей термодинамических характеристик компонентов водного раствора, 1500 газов и 2000 конденсированных веществ с возможностью их неограниченного наращивания;
- позволяет создавать и поддерживать базы данных, хранящие исходные химические составы физико-химических моделей;
- имеются наборы тестовых задач, демонстрирующие основные режимы работы программного комплекса;
- прилагается подробная инструкция и внепрограммная документация, включающая тексты статей с примерами моделирования конкретных физико-химических процессов.

3.1.2. Структурная схема

Программный комплекс «Селектор» представляет систему программных и информационных модулей, функционирующих в рамках единой интегрированной среды. Обобщенная структура ПК «Селектор» представлена в виде макроблок-схемы (рис. 3.1).

Проблема решения реальных физико-химических задач с помощью построения термодинамических моделей требует у потенциального пользователя наличия определенного минимума базовых знаний, понимания механизмов изучаемых процессов и представления о возможных сценариях их протекания. Как показывает наш опыт, чисто механическое использование программного комплекса без четкого понимания моделируемого объекта и закономерностей его физико-химической эволюции обычно приводит либо к тривиальным выводам, либо с большой вероятностью к получению необоснованных или ошибочных результатов. Поэтому первый шаг – формулировка проблемы – является по сути определяющим того, насколько полученные результаты смогут помочь в дальнейшем исследовании моделируемой геохимической системы. Этот этап самый нетривиальный и практически не может быть формализован, так как каждый физико-химический объект имеет свои неповторимые особенности. Наряду со знанием химических закономерностей моделируемых систем необходимо также иметь представление о тех возможностях, которые получает пользователь программного комплекса.

Постановка проблемы с определением цели предстоящего исследования и тех вопросов, на которые необходимо ответить в результате моделирования, позволяет перейти непосредственно к формулировке задачи в рамках ПК «Селектор». В распоряжение пользователя предоставлена спра-

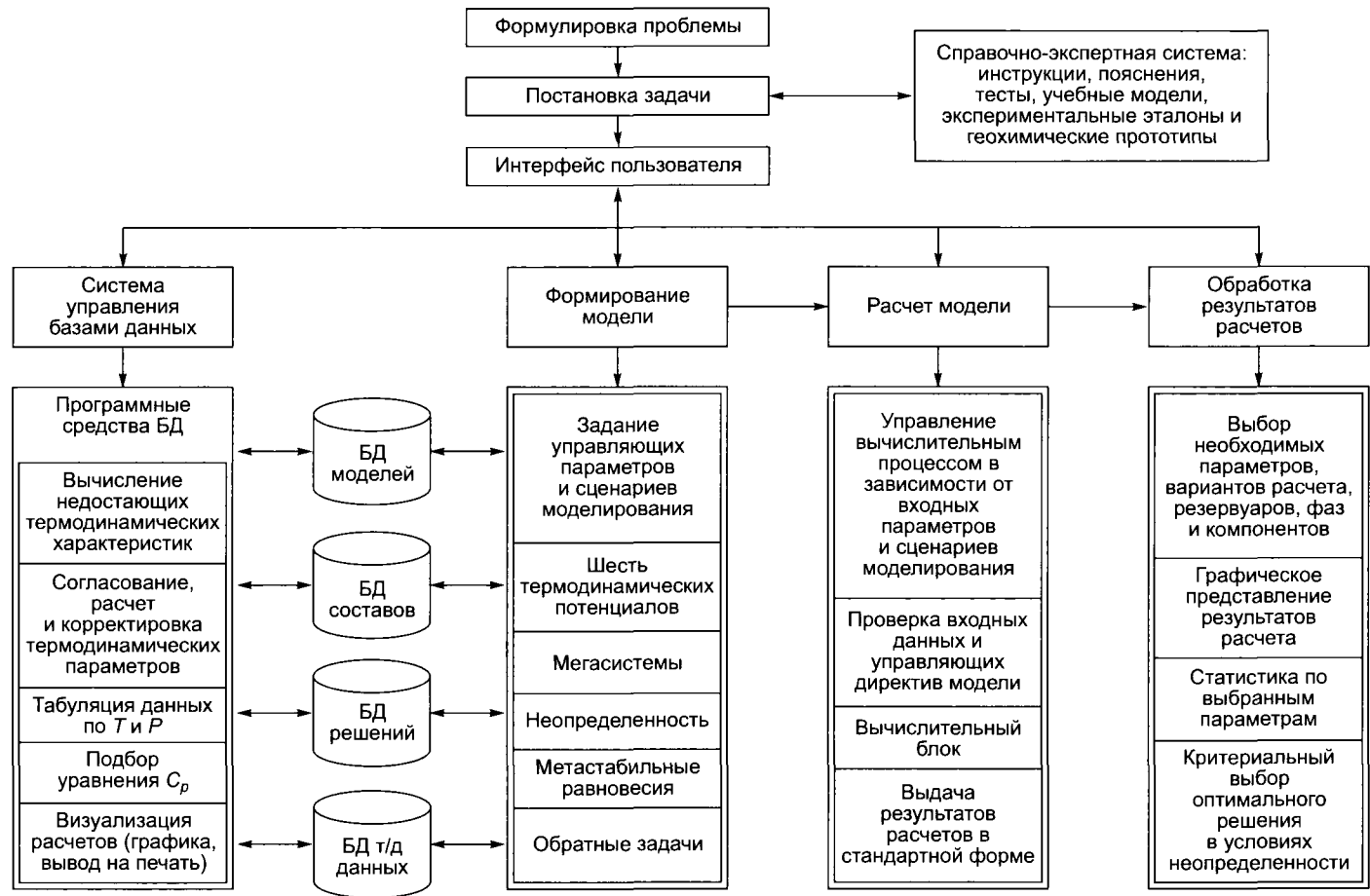


Рис. 3.1. Блок-схема программного комплекса «Селектор».

вочно-экспертная система, включающая инструкцию с пошаговыми пояснениями методов создания и расчета моделей, внесистемную документацию с описанием методик и примеров ранее решаемых задач, а также набор тестовых и учебных моделей.

Интерфейс интегрированной среды позволяет выбирать один из макромодулей, определяющих основные функциональные возможности ПК:

- система баз термодинамических данных;
- формирование новой модели;
- расчет модели;
- обработка полученных результатов.

Эти модули могут использоваться как независимо друг от друга, так и в непосредственной взаимосвязи. Например, базы термодинамических данных применяются как в виде справочника термодинамических свойств индивидуальных веществ, так и при формировании новых моделей, а модули цепочки “формирование–расчет модели–обработка результатов” используются либо в течение одного сеанса моделирования, либо по отдельности в зависимости от решаемой в каждом конкретном случае задачи.

Как видно из схемы, макроструктура программного комплекса включает следующие основные функциональные и информационные блоки.

Система баз данных. Программный комплекс “Селектор” снабжен встроенной системой баз данных (БД), состоящей из непосредственно баз термодинамических данных и управляющих сервисных программных средств. Интеграция вычислительных модулей и баз данных позволяет преодолеть одно из препятствий, ранее затруднявших массовое распространение и применение методов минимизации в приложениях химической термодинамики. Единая информационно-программная среда обеспечивает быстрое формирование разнотипных физико-химических моделей средствами программного комплекса без проведения специальной подготовительной работы по сбору, критическому анализу, согласованию и занесению исходных термодинамических данных в компьютерные модели. В настоящее время ПК “Селектор” включает стандартные базы данных компонентов водного раствора, газов, жидких углеводородов, расплавов, твердых веществ и минералов [Карпов и др., 1976; Рид и др., 1982; Дорогокупец, Карпов, 1984; Chase et al., 1985; Berman, 1988; Yokokawa, 1988; Holland, Powell, 1990, 1998; Johnson et al., 1992; Ghiorso, Sack, 1995; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997] с возможностью дополнительного подключения неограниченного количества специализированных баз термодинамических данных, построенных на основе различных литературных источников и ориентированных на решение конкретных проблем в различных предметных областях. Базы приведены к единому формату и адаптированы к использованию в программном комплексе.

В основу системы формирования термодинамических баз данных ПК “Селектор” положен принцип их авторского представления, т. е. каждая БД представляет собой, как правило, отдельный термодинамический справочник. В этом случае дублирование некоторых веществ в различных базах неизбежно. Однако в большинстве справочников термодинамические свойства рассчитаны по единой методике или подвергались взаимному со-

гласованию, поэтому отбрасывание части веществ из какой-либо сводки может привести к потере нужной информации. Конечно, идеально было бы строить модель на основе одной БД, но в большинстве случаев это невозможно и приходится пользоваться термодинамическими свойствами веществ из разных БД. На вопрос: какие из соединений, встречающихся в различных базах, будут предпочтительней, по-видимому, нельзя дать однозначный ответ. Все зависит от типа моделей, знаний и опыта постановщика задачи. Поэтому разработчики ПК считают, что предоставленная изначально избыточность некоторых соединений в разных БД позволит настроить модели на решение задач различной сложности и функциональной направленности.

Программные средства управления и сервисного обслуживания позволяют производить расчет термодинамических характеристик в широкой области температур и давлений, проверку и сопоставление данных из различных источников, а также обработку, корректировку и визуализацию термодинамических данных. Встроенный сервисный программный модуль представляет возможность аппроксимации изменения термодинамических функций теплоемкости, энтропии, изобарно-изотермического потенциала образования и энтальпии по температуре. С его помощью можно выбрать то уравнение зависимости теплоемкости от температуры, которое наилучшим образом описывает имеющиеся справочные данные и обеспечивает надежную экстраполяцию этого уравнения за пределы температурной области с известными расчетными данными.

Система баз данных постоянно совершенствуется. Она всегда доступна к расширению. Систематически производится ее пополнение и корректировка.

Блок формирования моделей. Позволяет произвести сборку физико-химических моделей различного типа, включая многорезервуарные мега-системы, с заданием необходимых сценариев моделирования.

Базовой информацией в формировании любой модели является список потенциально возможных в равновесии фаз и зависимых компонентов и состав системы по независимым компонентам.

В зависимости от условий моделируемого процесса выбирается один из шести термодинамических потенциалов: $G(T,P)$ – потенциал Гиббса; $A(T,P)$ – потенциал Гельмгольца; $-S(H,P)$ – изобарно-изоэнтальпийный потенциал; $-S(U,V)$ – изохорно-изоэнергетический потенциал; $U(S,V)$ – изохорно-изоэнтропийный потенциал; $H(S,P)$ – изобарно-изоэнтропийный потенциал.

Задается тип рассчитываемого равновесия: полного, метастабильного или частичного. Во многих случаях, особенно когда строится модель сложного геохимического процесса, полезно создание многорезервуарной системы, состоящей из резервуаров, связанных между собой потоками групп подвижных фаз или отдельных компонентов.

Если в постановке задачи поставлена цель оценки точности получаемых решений, то необходимо использовать режим работы ПК «Селектор» с учетом неопределенности входных термодинамических данных, химического состава системы по независимым компонентам, коэффициентов активности зависимых компонентов, температур и/или давления.

Расчет модели. Производится настройка модели согласно заданному сценарию моделирования, расчет термодинамических параметров и коэффициентов активности и фугитивности зависимых компонентов, минимизация выбранного термодинамического потенциала, вывод расчетной информации в стандартизированном виде. Блок-схема вычислительного блока представлена на рис. 3.2.

Расчет термодинамических свойств компонентов производится в зависимости от температуры, давления и коэффициентов активности и/или фугитивности. В вычислении изотермических изменений термодинамических функций используются: уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз от температуры и давления в базах данных Хельгесона с соавт. [Helgeson et al., 1978], Бермана [Berman, 1988], Холланда и Пауэлла [Holland, Powell, 1990]; уравнения состояния Ли-Кеслера [Lee, Kesler, 1975] жидких и газообразных углеводородов; полуэмпирические состояния газов в приведенных параметрах, охватывающие большую область высоких температур и давлений. Термодинамические свойства компонентов водного раствора в области до 1000 °C и 5000 бар рассчитываются по модифицированной модели НКФ (Хельгесона-Киркхена-Флауэрса) [Helgeson et al., 1981; Tanger, Helgeson, 1988]. Коэффициенты активности компонентов водного раствора электролита вычисляются по уравнению Дебая-Хюккеля в модификации Хельгесона [Helgeson et al., 1981].

Модуль минимизации представляет набор вычислительных процедур, осуществляющих расчет равновесного фазового и компонентного состава системы путем минимизации изобарно-изотермического потенциала. Это своеобразный вычислительный «мотор», который является основой реализации расчетных методов ПК «Селектор». Подробнее алгоритмы и процедуры модуля минимизации будут рассмотрены в разд. 3.2.



Рис. 3.2. Вычислительный блок ПК «Селектор».

Обработка результатов расчетов. Представление результатов моделирования в табличном и графическом виде.

Решение некоторых задач с помощью ПК «Селектор» предусматривает получение десятков, сотен или даже тысяч равновесных решений в рамках одного расчета. В этом случае извлечение нужной информации может превратиться в весьма трудоемкий и длительный процесс. Сервисные программы модуля обработки результатов расчетов позволяют автоматизировать работу по структурированию и выбору необходимой информации и отображению ее в табличном и графическом виде. Возможность изучения в диалоговом режиме различных зависимостей изменения термодинамических и химических параметров разрешает просматривать многочисленные варианты, делая процесс интерпретации доступным и не слишком сложным. Имеется также модуль первичного статистического анализа результатов. В задачах с учетом неопределенности входных параметров, когда из множества решений пространства неопределенности необходимо выбрать оптимальный вариант, специальный программный модуль позволит сделать критериальный выбор на основе статистических методов и методов теории принятия решений.

3.2. Модуль минимизации свободной энергии методом математического программирования

Моделирование массопереноса в геохимии и петрологии обычно сопровождается многовариантными расчетами равновесных состояний в мультиагрегированных системах. В одной серии расчетов температуры, давления, объемы, валовые, фазовые и агрегированные составы химической модели могут изменяться в весьма широком диапазоне. Надежная компьютерная программа моделирования должна включать компактный и устойчивый вычислительный модуль, позволяющий производить расчет нескольких сотен равновесных состояний в рамках одной задачи. Рассмотренный ранее WJD алгоритм фактически не удовлетворял этим требованиям.

Таким образом, перед нами встала задача найти более удобный и надежный нелинейный алгоритм минимизации. Выбор был сделан в пользу метода внутренних точек (сокращенно MBT), предложенного И.И. Дикиным [Дикин, 1967; Дикин, Зоркальцев, 1980], который оказался наиболее эффективным и достоверным методом минимизации в решении комплексных задач расчета химических равновесий. Алгоритм MBT [Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997; Chudnenko et al., 2002] применяется в современной версии ПК «Селектор» для вычисления химических равновесий, заменив используемый ранее метод минимизации Ньютона (WJD).

MBT принадлежит к классу методов возможных направлений [Зойтендейк, 1963]. Существенной особенностью подхода, использованного в MBT, является то, что множество одно- или двусторонних ограничений заменяется одним дополнительным соотношением. Важно, что такое соотношение не увеличивает размерность системы итерационных уравнений, которая остается той же, что и в задачах без одно- или двусторонних ограничений для x_j , $j \in L$, а именно, приравнивается к числу независимых компонентов $n(N)$ или числу уравнений баланса масс. Возможность нало-

жения одно- и двусторонних ограничений на количества зависимых компонентов без увеличения размерности итерационных уравнений позволяет решать широкий круг задач исследования систем, находящихся в различной степени отклонения от состояния необратимого равновесия. К множеству таких задач, решаемых в рамках метода минимизации, можно отнести моделирование различных кинетических процессов, “вынужденные равновесия”, метастабильные компоненты и фазы и т. д.

Другой важной особенностью MBT является то, что система расчетных уравнений строится не по основным переменным x_j , $j \in L$ и X_α , $\alpha \in \Phi$, а по двойственным переменным u_i , $i \in N$. В задачах расчета химического равновесия они интерпретируются как (нормализованные) химические потенциалы независимых компонентов (вектор u). Это позволяет сделать вычислительный процесс достаточно устойчивым и надежным. Как будет показано ниже, итерационные уравнения в MBT разработаны таким способом, что почти никогда не вырождаются в течение вычислений независимо от исключения некоторых фаз.

Многочисленные вычислительные эксперименты показывают, что итерации по u сходятся к минимуму намного быстрее, чем по фазовому составу. Это связано с тем, что значения элементов векторов x или X_α могут изменяться в пределах 20 порядков величин, а химические потенциалы независимых компонентов, являющиеся интенсивными факторами состояния, оцениваются близко к оптимальным значениям на первых нескольких итерациях и изменяются после этого незначительно. Кроме того, нормализованные химические потенциалы независимых компонентов определены главным образом валовым составом системы, следовательно, они никогда не будут слишком большими или слишком малыми и сопоставимы независимо от особенностей конкретной системы.

Замена WJD алгоритмом MBT в вычислительном модуле программного комплекса «Селектор» привела к значительному улучшению характеристик и уверенной сходимости к равновесному решению обычно в пределах одного цикла расчета. В “стандартном” MBT модуль, производящий поиск начального приближения, всегда выполняется автоматически на полном списке компонентов всех фаз, включенных в химическое описание системы. Определение глобальной точки минимума энергии Гиббса основано на выполнении необходимых и достаточных условий Куна–Таккера, как условий равновесного состояния [Karpov et al., 1997]. Кроме того, MBT всегда выбирает правильную устойчивую группу фаз из любого числа стехиометрически возможных фаз в системе, даже если это количество намного превышает число, заданное правилом фаз Гиббса. Устойчивая численная сходимость MBT делает возможным его применение в расчете равновесий даже в высоконеидеальных системах путем введения сглаживающих параметров в изменение коэффициентов активности между итерациями вычислительного процесса.

В отличие от других алгоритмов расчета химического равновесия, MBT всегда вычисляет два решения одной задачи химического равновесия – прямое и двойственное. Прямое решение (“компонентный состав”) представляет вектор мольных количеств x_j (зависимые компоненты), су-

ществующих в равновесном состоянии, и, если учитывается возможность неидеального смешивания, вектор коэффициентов активности компонентов γ_j . Двойственное решение – вектор нормализованных химических потенциалов u_i независимых компонентов. Вычисление двойственного вектора u_i используется в МВТ для окончательной проверки критерия стабильности всех фаз [Карпов, 1981], а также позволяет производить простые двойственные термодинамические расчеты [Карпов, 1981; Карпов и др., 20016; Chudnenko et al., 2002; Kulik, 2006], например, для расчета неизвестных термодинамических данных, рН, р_е, активностей и фугитивностей компонентов в химических системах.

3.2.1. Общая схема функционирования модуля минимизации

Модуль минимизации ПК «Селектор» представляет набор программных процедур, реализующих алгоритм минимизации свободной энергии методом выпуклого программирования (рис. 3.3).

Режим функционирования модуля состоит из двух стадий:

стадия I – “стандартный” метод минимизации, включающий все основные процедуры: задание начального приближения, поиск допустимого начального приближения, процедура минимизации, проверка критерия стабильности фаз, выбранных в результате расчета;

стадия II – “доводка” полученного решения до заданной точности.

В течение последних 15 лет “стандартный” алгоритм минимизации [Детковская и др., 1988; Karpov et al., 1997; Chudnenko et al., 2002], реализованный в стадии I, представлял собой быстрый и надежный численный метод, сходящийся практически в любом значащем случае, даже в расчете сильнонеидеальных химических равновесий. Редкие случаи, когда МВТ не мог сойтись, обычно относились к неправильному заданию химического состава системы, погрешности в стехиометрии компонентов, неточности или серьезной несогласованности входных термодинамических данных или неверной постановке прикладных задач. Однако, как любой другой численный метод, модуль МВТ имеет ограничения, связанные с точностью представления данных (минимально возможного количества независимого компонента в системе), точностью расчета (невязки баланса масс) и некоторыми особенностями численных вычислений, которые важно знать для решения определенных классов задач термодинамического моделирования.

В целом решения, полученные на стадии I, достаточно надежны для большинства приложений в минералогии, петрологии, геохимии и химической технологии. Они обычно позволяют получить конечную точность баланса масс от 10^{-7} до 10^{-8} моль или выше.

В то же время имеется много физико-химических задач, требующих намного большую точность (более 10^{-8} моль, обычно обеспечиваемую стандартным МВТ), в частности, это могут быть изотопные системы, задачи геохимии окружающей среды или модели оценки характеристик размещения отходов атомной промышленности. Например, полные концентрации опасного техногенного загрязнения радионуклидами (подобно плутонию, америцию или ^{137}Cs) почв или природных вод бывают ниже 10^{-14} моль/кг

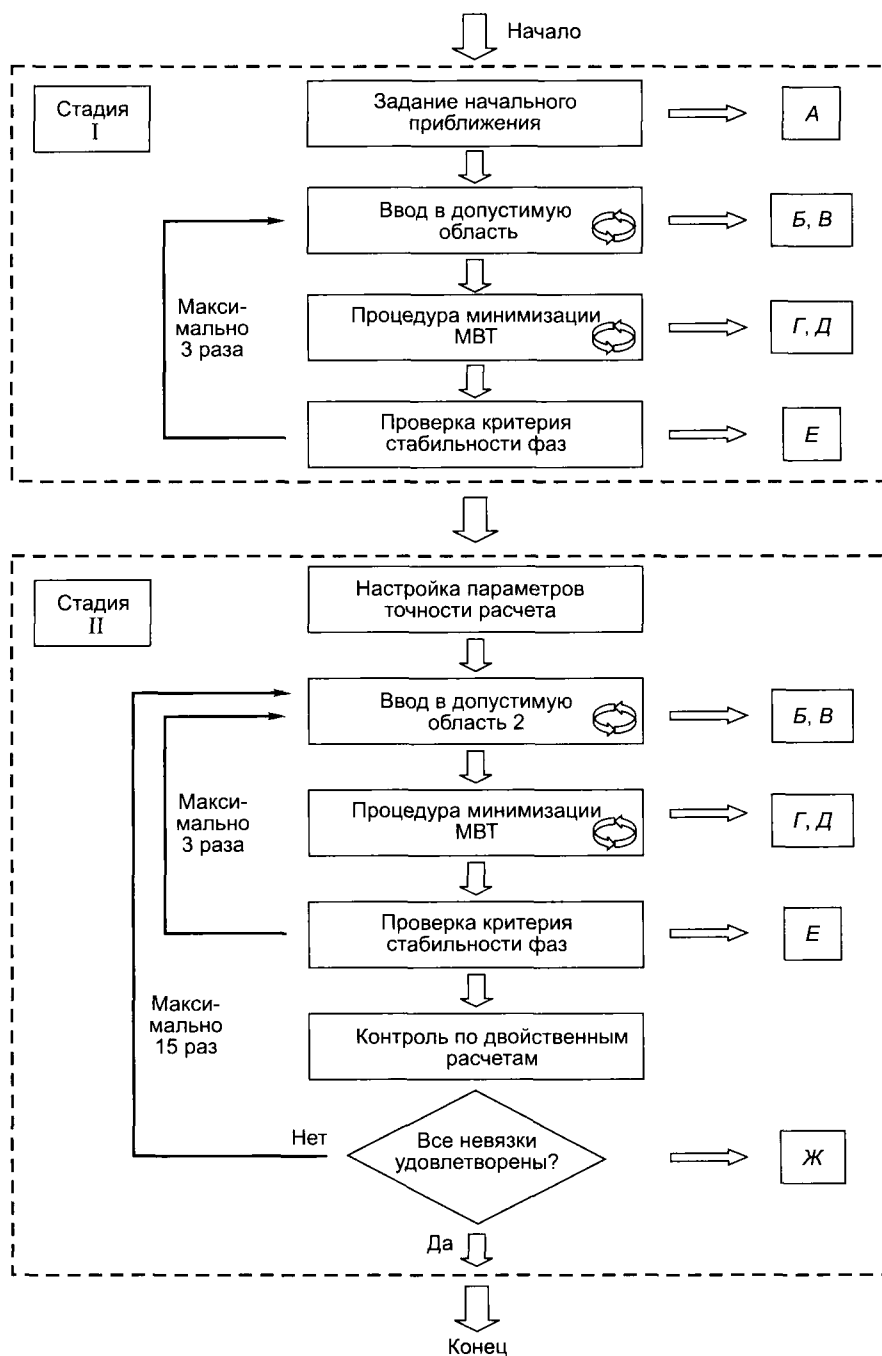


Рис. 3.3. Общая схема функционирования модуля минимизации.

Диагностические сообщения, выводимые в точках А–Ж, см. в табл. 3.2.

даже в существенно загрязненных зонах. Концентрации полного или частичного растворения ртути или свинца в морской воде обычно ниже 10^{-12} моль/кг. Кроме того, в моделях проточных реакторов в результате смешивания или разбавления чистой водой может происходить последовательное уменьшение исходных значений b_i , в результате мольные количества некоторых независимых компонентов становятся ниже 10^{-14} моль/кг, хотя их начальные количества были больше 10^{-7} моль/кг.

Таким образом, возникла насущная потребность разработки такой модификации метода, которая позволила бы рассчитывать равновесия с невязками баланса $|\zeta_i| < 0.01b_i$ для независимых компонентов при 10^{-15} моль/кг $< b_i < 10^{-6}$ моль/кг. Нами предложено простое и эффективное решение этой задачи [Chudnenko et al., 2002]. “Доводка” решения до заданной точности производится с помощью высокоточного метода, построенного на основе “стандартного” алгоритма МВТ и реализованного в рамках стадии II модуля минимизации свободной энергии.

3.2.1.1. Параметры управления вычислительным процессом

Численное поведение алгоритма модуля минимизации управляется несколькими параметрами (табл. 3.1) с эмпирически обоснованными значениями для стандартной точности расчета. Значения по умолчанию достаточно надежны для большинства приложений в минералогии, петрологии, геохимии и химической технологии. Они обычно позволяют получить конечную точность баланса масс от 10^{-7} до 10^{-8} моль или выше, чувствительную главным образом к выбранному значению порога ε_3 .

Таблица 3.1

Численные параметры управления стандартной точности модуля МВТ

Символ	Значение по умолчанию	Диапазон допустимых значений	Примечание
ε_0	10^{-18} моль	10^{-17} – 10^{-25}	Минимально возможное мольное количество зависимого компонента вектора x в алгоритме МВТ
ε_1	10^{-5}	10^{-7} – 10^{-4}	Пороговое значение критерия Дикина в алгоритме МВТ
ε_2	0.01	0.001–0.1	Порог критерия стабильности фаз (процедура “Selekt-2”)
ε_3	10^{-6} моль	10^{-12} – 10^{-5}	Максимальное значение допустимой невязки баланса масс
ε_4	10^{-17} моль	10^{-25} – 10^{-9}	Минимальное количество молей независимых компонентов в валовом составе системы
ε_S	10^{-9} моль	10^{-12} – 10^{-6}	Порог точности расчета баланса симплекс-методом в автоматическом начальном приближении
ε_Y	10^{-6} моль	10^{-8} – 10^{-6}	Величина “вставки” в начальное приближение симплекса для перехода к вводу в допустимую область
ε_Φ	10^{-9} моль	10^{-12} – 10^{-8}	Минимально возможное мольное количество фазы в алгоритме МВТ
α_Y	0.7	0–1	Сглаживающий множитель для улучшения сходимости алгоритма МВТ в сильнонеидеальных системах

В общем случае значения численных параметров МВТ не являются независимыми, и большинство из них зависят от размера системы (значения, внесенные в табл. 3.1, относятся к размеру системы, приблизительно равному 1 кг).

3.2.1.2. Вычисление числовых значений управляющих параметров МВТ в зависимости от массы системы

Численные значения управляющих параметров модуля минимизации зависят от массы моделируемой системы. В качестве эталона была выбрана наиболее часто встречающаяся на практике система, содержащая 1 кг H_2O и небольшие примеси некоторых других компонентов. Так как большинство управляющих параметров – конкретные численные значения выражены в молях или привязаны к ним, можно было ожидать, что сохранение тех же сходимости и точности модуля МВТ при расчете системы с меньшей или большей массой потребовало бы изменения этих численных параметров. Мы выполнили большое число таких расчетов и пришли к выводу, что, действительно, при увеличении массы системы в 1000 раз требовалось увеличение приблизительно в 15 раз порогов ϵ_3 и ϵ_1 , иначе алгоритм МВТ мог не сойтись. Была предложена следующая масштабирующая операция. Определяется общая масса системы:

$$M_b = \sum_{i \in N} b_i. \quad (3.1)$$

Минимальное количество молей независимого компонента в валовом составе системы (исключая заряд) m_b выбирается как

$$m_b = \min_{i \in N} (b_i). \quad (3.2)$$

Точность (минимально разрешенное число молей независимого компонента в валовом составе) рассчитывается как функция m_b :

$$\epsilon_4 = 0.001 m_b. \quad (3.3)$$

Коэффициент 0.001 гарантирует, что даже для наименьшего независимого компонента невязка баланса масс не будет превышать 0.1 % (конечно, исследователь может использовать и другие, меньшие или большие коэффициенты). Размер системы определяет масштабирующий множитель – отношение фактической массы к единичной массе:

$$\alpha_m = \left(\frac{M_b}{M_1} \right)^{0.4}, \quad (3.4)$$

где эмпирический коэффициент степени 0.4 является оптимальным для размеров системы от 1 г до 1000 кг.

Численные эксперименты также показали, что в присутствии “следовых” независимых компонентов критерии сходимости процедуры ввода в область (ϵ_3) и процедуры минимизации МВТ (ϵ_1) должны быть уменьшены

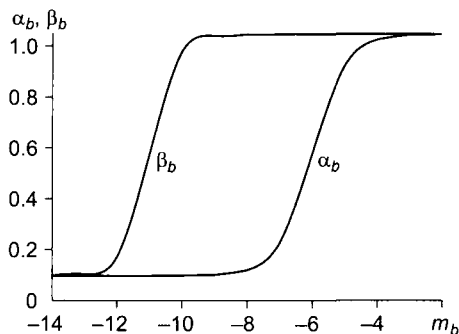


Рис. 3.4. Сигмоидальная функция (уравнения (3.5), (3.6)) для вычисления критериев сходимости ε_1 и ε_3 через минимальные значения m_b вектора независимых компонентов b .

в 10 раз. Это может быть достигнуто использованием сигмоидальных функций (рис. 3.4):

$$\alpha_b = 0.097 + \frac{0.95}{1 + \exp((- \lg m_b + 6.1)/0.54)}; \quad (3.5)$$

$$\beta_b = 0.097 + \frac{0.95}{1 + \exp((- \lg m_b + 11)/0.4)}. \quad (3.6)$$

Практически уравнения (3.4) и (3.5), масштабирующие порог сходимости МВТ, применяются следующим образом:

$$\varepsilon_1 = \max(\varepsilon_4, 0.01 \varepsilon_1^0), \quad (3.7)$$

где $\varepsilon_4 = \alpha_m \alpha_b \varepsilon_1^0$; ε_1^0 является “единичным” порогом сходимости МВТ, определенным для системы с единичной массой M_1 и без “следовых” независимых компонентов. Аналогично на стадии I критерий сходимости процедуры ввода в область

$$\varepsilon_3 = \alpha_m \beta_b \varepsilon_3^0 \quad (3.8)$$

находится из уравнений (3.4), (3.6) и “единичного” порога сходимости процедуры ввода в область ε_3^0 .

3.2.2. Стадия I: основные шаги и уравнения алгоритма минимизации свободной энергии

Решение задачи начинается с задания исходного начального приближения. По умолчанию в большинстве случаев расчета химических равновесий оно находится автоматически, хотя возможен непосредственный ввод вектора начального приближения, в многовариантных задачах в качестве начального приближения может быть использовано решение предыдущего варианта. Первый из альтернативных вариантов практически не применяется из-за его трудоемкости и нетехнологичности, а использование второго целесообразно только в тех случаях, когда производится вычисление серии однотипных задач, в которых гарантированно присутствует устойчивая группа фаз и отсутствует возможность появления барьеров термодинамических характеристик.

На шаге поиска автоматического начального приближения общая нелинейная задача расчета равновесия сведена к вспомогательной, линейной задаче минимизации, из которой удалены все составляющие активностей в выражениях химических потенциалов всех зависимых компонентов, при этом одно- или двусторонние кинетические ограничения сохраняются. Ли-

неаризованная задача решается с помощью стандартной процедуры линейного программирования – симплекс-метода, модифицированного к использованию кинетических ограничений. Симплекс-метод возвращает N ненулевых значений компонентного состава x_j с хорошей точностью по балансу масс ($\zeta < 10^{-12}$ моль).

На выходе из процедуры симплекса первоначальная нелинейная задача минимизации (с учетом всех логарифмов активности) восстанавливается. Все нулевые значения вектора начального приближения x_j заменяются малой константой (по умолчанию 10^{-6} моль). Такая поправка необходима для уверенности, что никакие нужные фазы и компоненты не будут потеряны в результате расчета равновесного состояния. В то же время эта операция ограничивает точность баланса масс стандартного модуля MBT до величины 10^{-8} моль $< \varepsilon_3 < 10^{-6}$ моль.

Метод MBT начинается с процедуры ввода в область допустимых начальных приближений, которая позволяет изменить начальные приближения всех x_j таким способом, чтобы невязки баланса масс ζ_i всех независимых компонентов не превышали значение, заданное управляющими параметрами ε_3 . Если это невозможно после некоторого числа внутренних циклов (по умолчанию 100), то работа модуля MBT аварийно прекращается в точке В (см. рис. 3.3), иначе она продолжается в главной процедуре минимизации MBT.

Процедура минимизации MBT представляет итерационный алгоритм пошагового приближения к точке глобального минимума свободной энергии Гиббса системы. С автоматическим начальным приближением главная процедура спуска MBT сходится на 25–180 итерациях в зависимости от того, сколько неидеальных многокомпонентных фаз присутствует в системе. Задача типичной водной системы (200–300 компонентов) сходится на 60–90 итерациях. Введение дополнительных ограничений на количества зависимых компонентов может привести к несколько большим погрешностям баланса масс. Задача может (очень редко) закончиться аварийно, если линейаризованная система алгебраических уравнений расчета двойственного решения становится сингулярной. Другие возможные проблемы в алгоритме MBT связаны с тем, что вычислительный процесс может входить в режим своего рода колебательных флуктуаций (“дребезга”) и не сходиться, если в модели присутствуют фазы неидеального раствора с недостаточно согласованными значениями стандартных потенциалов Гиббса зависимых компонентов и не используется или неверно используется процедура сглаживания (см. разд. 3.2.6). Очень медленная сходимость имеет место, если порог критерия Дикина ε_1 слишком низкий; эта ситуация возникает, когда после некоторого заданного числа итераций (по умолчанию 500) расчетный критерий Дикина все еще больше, чем ε_1 (по умолчанию 10^{-5} моль). Все эти ситуации соответствуют точкам Г и Д (см. рис. 3.3).

Процедура “Selekt-2” проверяет, удовлетворен ли критерий фазовой стабильности по полному начальному списку фаз (в том числе тех, что исключены на спуске MBT). Если имеются некоторые “противоречащие” фазы, то они или исключаются установкой $x_j = 0$ для всех составляющих их компонентов, или вставляются установкой $x_j = \varepsilon_Y$ (10^{-6} моль по умолча-

нию), и управление снова передается на процедуру ввода в область допустимых приближений. Однако, если после трех попыток процедура "Selekt-2" определяет, что фазовые критерии не могут быть удовлетворены, по крайней мере для одной фазы, производится вывод предупреждающего сообщения в точке E (см. рис. 3.3), что обычно свидетельствует о серьезной несогласованности входных термодинамических данных.

3.2.2.1. Расчет автоматического начального приближения модифицированным симплекс-методом

Задание начальной точки приближения не связано ни с каким априорным знанием относительно равновесного фазового и компонентного состава и начинается с решения подзадачи линейного программирования, использующего модифицированный симплекс-метод с двусторонними ограничениями [Базара, Шетти, 1982]:

$$\min \sum_{j \in L_s} c_j y_j \quad (3.9)$$

с ограничениями $Ay = b, y \geq 0$.

Величины c_j определены в формулах (2.2). Вектор $\bar{y}$ является решением задачи (3.9). Он будет содержать не больше N ненулевых элементов, потому что удаление всех логарифмических составляющих из выражений химических потенциалов зависимых компонентов ведет к рассмотрению каждого зависимого компонента как отдельной "фазы". Фактически, если вся химическая система была создана только из однокомпонентных конденсированных фаз, вектор $\bar{y}$ будет представлять конечное равновесное решение. Большая часть реальных геохимических моделей, однако, содержит многокомпонентные фазы (водный раствор электролита, газовая смесь, твердые растворы, расплавы и т. д.). Для расчета таких равновесий начальное приближение симплекса должно быть улучшено так, чтобы никакие нужные фазы и компоненты не были потеряны. Это производится посредством операции

$$y^0 = \bar{y} + \xi. \quad (3.10)$$

Вектор ξ должен быть таким, чтобы все двусторонние ограничения на элементы вектора y^0 могли быть удовлетворены, т. е. $\xi_j = 0$, если $\bar{y}_j > 0$, и $\xi_j = \varepsilon_\gamma$, если $\bar{y}_j = 0$. После применения процедуры (3.10) вектор $\bar{y}_j$ содержит только ненулевые элементы. К сожалению, значение ε_γ не может быть принято достаточно малым, так чтобы гарантировать, что никакие нужные зависимые компоненты не будут потеряны во время выполнения основного алгоритма МВТ. Наш опыт показывает, что может быть принято значение $\varepsilon_\gamma \geq 10^{-7}$ моль.

3.2.2.2. Процедура ввода в область допустимых значений

Чтобы приступить к выполнению вычислений в алгоритме МВТ, необходимо иметь начальное приближение, принадлежащее допустимой области $M1$. В качестве исходного принимается начальное приближение, полученное с использованием модифицированной процедуры симплекс-метода, или предыдущее решение МВТ с подобным или тем же самым валом

вым химическим составом, температурой, давлением и другими характеристиками химической системы. Значения y^0 – начальная точка вектора компонентного состава. Регулирование y^0 в допустимой области $x^0 \in M1$ достигается с помощью итерационной процедуры ввода в область допустимых значений (“ввод в область”). На r -й итерации невязки баланса масс рассчитываются так:

$$c_i^{(r)} = b_i - \sum_j a_{ij} y_j^{(r)}, \quad i \in N, j \in L. \quad (3.11)$$

Направление спуска вектора $y^{(r)}$ корректируется решением подзадачи:

минимизировать const

с ограничениями $A\Delta = \zeta^{(r)}, \Delta^T Q^2 \Delta \leq 1$.

В процедуре “ввод в область” используется матрица Q^2 , так как искомая допустимая точка, определенная вектором x^0 , принадлежит относительной внутренней точке множества R (компоненты вектора $y_j^{(r)}$ не стремятся принять свои граничные значения). Это важно также потому, что вначале необходимо скорректировать наиболее существенные компоненты вектора $y^{(r)}$. Функция Лагранжа, соответствующая задаче поиска направления корректировки, может быть записана следующим образом:

$$\Phi(x, u, p) = \text{const} + u^T (\zeta^{(r)} - A\Delta) + p (\Delta^T Q^2 \Delta - 1).$$

Условия оптимальности $(\Delta^{(r)}, u^{(r)}, p_r)$:

$$-A^T u^{(r)} + 2p_r Q^2 \Delta^{(r)} = 0; \quad (3.12)$$

$$A\Delta^{(r)} = \zeta^{(r)}, \quad (3.13)$$

$$p_r (\Delta^{(r)T} Q^2 \Delta^{(r)} - 1) = 0, \quad p_r \geq 0.$$

С помощью уравнения (3.12) получим направление корректировки:

$$\Delta^{(r)} = (Q^2)^{-1} A^T u^{(r)}. \quad (3.14)$$

Используя (3.12) и (3.13), получим систему линейных уравнений относительно множителей Лагранжа $u^{(r)}$:

$$A(Q^2)^{-1} A^T u^{(r)} = \zeta^{(r)}.$$

Решив эту систему методом квадратных корней, найдем $u^{(r)}$, после чего $\Delta^{(r)}$ может быть рассчитана по уравнению (3.14). Примем

$$y^{(r+1)} = y^{(r)} + \lambda_r \Delta^{(r)},$$

где выбранный размер шага λ_r гарантирует, что решение принадлежит области R :

$$\lambda_r = \min(1, \rho \mu_r), \quad \rho \in [0.5, 1],$$

значения μ_r рассчитываются по приведенной ниже формуле (3.21).

Вычисления заканчиваются, когда $\max_i |c_i^{(r)}| \leq \varepsilon_3$. Опытным путем получено, что малый порог точности баланса масс должен лежать в пределах $10^{-8} \text{ моль} < \varepsilon_3 < 10^{-6} \text{ моль}$ с порядком, близким к величине вставки несуществующих компонентов после выполнения симплекс-метода – ε_Y . Полученный вектор x^0 принимается в качестве допустимого начального приближения для последующей минимизации функции $G(x)$ в главной процедуре последовательного спуска МВТ, которая будет описана ниже.

3.2.2.3. Главная процедура минимизации МВТ

На каждой итерации МВТ определяется вектор Δ (возможное направление спуска) и затем проводится оптимизация с длиной шага λ вдоль этого направления. Расчет начинается с некоторого допустимого начального приближения $x^0 \in M1$, где множество $M1$ определено как

$$M1 = \{x | Ax = b, x \in R, x \geq \varepsilon_0, \varepsilon_0 \geq 0\}.$$

По умолчанию может быть принято минимально возможное значение элемента вектора x в интервале $10^{-21} \text{ моль} \leq \varepsilon_0 \leq 10^{-18} \text{ моль}$. Для нахождения направления спуска $\Delta^{(r)} = x - x^{(r)}$ на r -й итерации должна быть решена подзадача:

$$\min \sum_{j \in L} v_j^{(r)} \Delta_j \quad (3.15)$$

$$\text{с ограничениями } A\Delta = 0, \quad \sum_{j \in L_S} \Delta_j^2 / q_j^{(r)} \leq 1,$$

где

$$q_j^{(r)} = \begin{cases} x_j^{(r)} - \underline{x}_j, & j \in D_1, \\ \bar{x}_j - x_j^{(r)}, & j \in D_2, \\ \min[(x_j^{(r)} - \underline{x}_j), (\bar{x}_j - x_j^{(r)})], & j \in D_3. \end{cases}$$

Вектор направления спуска $\Delta^{(r)}$ ищется в эллипсоиде

$$\sum_{j \in L_S} \Delta_j^2 / q_j^{(r)} \leq 1.$$

Таким образом, производится замена всех одно- и двусторонних кинетических ограничений на единственное ограничение. Ограничение $A\Delta = 0$ сохраняет баланс масс. Задаче (3.15) поставим в соответствие функцию Лагранжа:

$$\Phi(\Delta, u, p) = \sum_{j \in L} v_j^{(r)} \Delta_j^{(r)} - \sum_{i=1}^n u_i \left[\sum_{j \in L} a_{ij} \Delta_j^{(r)} \right] + \frac{1}{2} p \left[\sum_{j \in L} (\Delta_j^{(r)})^2 / q_j^{(r)} - 1 \right].$$

Условия оптимальности вектора $\Delta^{(r)}$ следующие:

$$v_j^{(r)} - \sum_j a_{ij} u_j^{(r)} + p_r \Delta_j^{(r)} / q_j^{(r)} = 0, \quad j \in L_S; \quad (3.16)$$

$$\sum_j a_{ij} \Delta_j^{(r)} = 0, \quad j \in L_S; \quad (3.17)$$

$$\left[\sum_j \Delta_j^{(r)} / q_j^{(r)} - 1 \right]^2 p_r = 0, \quad p_r \geq 0, j \in L_S. \quad (3.18)$$

Предположим, что векторы $\Delta^{(r)}$, $u^{(r)}$ и скаляр p_r удовлетворяют уравнениям (3.16)–(3.18) и $p_r \neq 0$. Заметим, что $p_r = 0$ тогда и только тогда, когда $v^T \Delta = 0$; в этом случае ограничение $\sum_{j \in L_S} \Delta_j^2 / q_j^{(r)} \leq 1$ не будет необходимым, и точка $x^{(r)}$ является точкой Куна–Таккера. Если $p > 0$, то функция $v^T \Delta$ достигает минимума на границе эллипсоида. Поэтому из уравнения (3.16) следует

$$\Delta_j^{(r)} = q_j^{(r)} \left(\sum_{i=1}^n a_{ij} u_i^{(r)} - v_j^{(r)} \right) / p_r. \quad (3.19)$$

Поскольку $p_r \neq 0$, $\sum_j (\Delta_j^{(r)})^2 / q_j^{(r)} - 1 = 0$. Подставляя $\Delta_j^{(r)}$, получим

$$p_r = \left(\sum_i q_j^{(r)} \left(\sum_j a_{ij} u_i^{(r)} - v_j^{(r)} \right)^2 \right)^{1/2}, \quad i \in N, j \in L_S.$$

Уравнения (3.17) и (3.19) приводят к системе линейных уравнений, позволяющей определить множители Лагранжа $u_i^{(r)}$, $i \in N$:

$$\sum_{i=1}^n r_{ik}^{(r)} u_i^{(r)} = \sum_{j \in L_S} v_j^{(r)} a_{kj} q_j^{(r)}, \quad i, k \in N, \quad (3.20)$$

где

$$r_{ik}^{(r)} = \sum_{j \in L_S} a_{kj} a_{ij} q_j^{(r)}, \quad i, k \in N.$$

Решение итерационной системы линейных уравнений (3.20) производится с помощью метода квадратных корней, включенного в численный модуль алгоритма МВТ. Этот метод является эффективным вычислительным инструментом, благодаря достаточному быстродействию и устойчивости к ошибкам округления.

Уравнения (3.20) имеют три важные особенности:

- 1) число уравнений $n(N)$ – то же самое, что и в системе уравнений баланса масс (3.9) $Ax = b$;
- 2) искомые параметры в уравнении (3.20) – приближенные значения химических потенциалов независимых компонентов;
- 3) матрица $\|r_{ik}^{(r)}\|$, $i, k \in N$ всегда симметричная и неотрицательно-определенная.

После определения двойственных переменных $u_i^{(r)}$, $i \in N$ рассчитываем вектор направления спуска

$$\Delta_j^{(r)} = q_j^{(r)} \left(\sum_{i=1}^n a_{ij} u_i^{(r)} - v_j^{(r)} \right), \quad j \in L_S$$

с точностью до скалярного множителя $1/p_r$.

Длина шага λ_r , с которым нужно двигаться по направлению спуска, выбрана как решение подзадачи одномерной минимизации:

$$\lambda_r = \arg \min_{0 \leq \lambda \leq \mu_r} G(x^{(r)} + \lambda \Delta^{(r)}),$$

где μ_r определяется из условия, что точка $x^{(r)} + \mu_r \Delta^{(r)}$ находится на границе допустимой области R :

$$\mu_r = \min(\mu_r', \mu_r''), \quad (3.21)$$

где

$$\mu'_r = \min_{j \in D_1 \cup D_3 \wedge \Delta_j^{(r)} < 0} (x_j^{(r)} - \underline{x}_j) / (-\Delta_j^{(r)}),$$

$$\mu''_r = \min_{j \in D_2 \cup D_3 \wedge \Delta_j^{(r)} < 0} (\bar{x}_j - x_j^{(r)}) / (-\Delta_j^{(r)}).$$

Такой выбор длины шага λ_r обеспечивает монотонное убывание целевой функции и то, что полученное решение будет принадлежать области R . Полагаем

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} + \lambda_r \Delta^{(r)}.$$

Итерации МВТ будут закончены, когда будет удовлетворено неравенство (критерий) Дикина:

$$C_D = \sqrt{\sum_{j \in L_S} q_j^{(r)2} \left(\sum_{i=1}^n a_{ij} u_i^{(r)} - v_j^{(r)} \right)^2} \leq \varepsilon_1. \quad (3.22)$$

Опытным путем получены возможные значения $10^{-4} < \varepsilon_1 < 10^{-6}$, по умолчанию в программе «Селектор» значение $\varepsilon_1 = 10^{-5}$ для систем массой, приблизительно равной 1 кг. Неправильное задание этого управляющего параметра может ухудшить точность расчетов, замедлить сходимость алгоритма МВТ (слишком низкое ξ_j) и даже привести к неправильным результатам (слишком высокое ε_1).

Алгоритм МВТ, описанный выше, предназначен для расчета гетерогенных равновесий и является модификацией «классического» метода возможных направлений Зойтендейка с внесением некоторых важных изменений (см. разд. 3.2.4).

3.2.2.4. Расширенный критерий стабильности фаз

Неравенство (3.22) эквивалентно выполнению с заданной точностью уравнений дополняющей нежесткости (2.15) [Базара, Шетти, 1982; Dennis, 1959]. Действительно, если неравенство (3.22) удовлетворено, то исходя из того, что все слагаемые в левой части неравенства положительные, получим

$$q_j^2 \left(\sum_{i=1}^n a_{ij} u_i - v_j \right)^2 < \varepsilon_1^2, \quad j \in L_S,$$

или

$$q_j^2 \left| \sum_{i=1}^n a_{ij} u_i - v_j \right| < \varepsilon_1, \quad j \in L_S.$$

Если $j \in D_1 \vee D_2$, то очевидно выполнение уравнений (2.15) с точностью ε_1 . Пусть $j \in D_3$. Если $q_j^{(r)} = x^{(r)} - \underline{x}_j$, полагаем $p_j = 0$. Тогда

$$\left[v_j^{(r)} - \sum a_{ij} u_i^{(r)} + p_j \right] (\underline{x}_j - x_j^{(r)}) < \varepsilon_1, \quad p_j (x_j^{(r)} - \bar{x}_j) = 0.$$

Если $q_j^{(r)} = \bar{x}_j - x_j^{(r)}$, полагаем $p_j = \sum_i a_{ij} u_i - v_j$. Таким образом, из выполнения уравнения (2.15) следует неравенство (3.22).

Когда дополнительные одно- или двусторонние ограничения не установлены, т. е. $D_1 = \emptyset$, $D_2 = \emptyset$, $D_3 = \emptyset$, значение f_α , вытекающее из условий Куна-Таккера (2.16), может служить как вводимый И.К. Карповым [1981] критерий равновесия:

$$f_\alpha = \sum_j f_j, \quad j \in L_S,$$

где $f_j = \exp\left(-\bar{c}_j + \sum_i a_{ij}u_i\right) - \frac{x_j}{X_\alpha}$, $j \in L_S$.

Для однокомпонентной фазы ($n(l_\alpha) = 1$) имеем $f_\alpha = f_j$, $j = l_\alpha$. В общем случае

$$f_\alpha = \sum_j \left[\exp\left(-\bar{c}_j + \sum_i a_{ij}u_i\right) \right] - 1, \quad j \in L_S. \quad (3.23)$$

Критерий f_α используется в процедуре "Selekt-2" для того, чтобы определить, должна ли фаза присутствовать или отсутствовать в равновесном состоянии. Проверяются все фазы (в том числе исключенные МВТ), что предотвращает любую неопределенность при нахождении состояния расчетного равновесия. Метастабильное состояние может всегда идентифицироваться большими абсолютными значениями f_α , $\alpha \in \Phi$ для некоторых фаз. При условии, что используются согласованные термодинамические данные и нет дополнительных ограничений на зависимые компоненты, ПК "Селектор" может всегда рассчитать необратимое равновесие относительно данного списка стехиометрически возможных фаз.

Выбор фаз с учетом их стабильности или неустойчивости (само название "Селектор" происходит от этого процесса) выполняется по итерационному циклу. Если необходимо, можно проследить, как система "скатывается" от начального приближения или метастабильного состояния к глобальному минимуму полного изобарно-изотермического потенциала.

Действительно ли фаза должна присутствовать в равновесном состоянии, определяется следующим образом:

если $f_\alpha = 0$, то $X_\alpha \geq 0$ (фаза существует),

если $f_\alpha \leq 0$, то $X_\alpha = 0$ (фаза отсутствует).

В отношении допустимой численной точности:

если $-\varepsilon_2 \leq f_\alpha \leq \varepsilon_2$, то $X_\alpha \geq 0$,

если $f_\alpha < -\varepsilon_2$, то $X_\alpha = 0$.

Вычислительный опыт предполагает нахождение ε_2 в интервале $10^{-5} \leq \varepsilon_2 \leq 10^{-2}$. По умолчанию в ПК "Селектор" $\varepsilon_2 = 0.01$. Дополнительные кинетические ограничения требуют следующей формы критерия f_j :

$|f_j| \leq \varepsilon_2$, $x_j \geq 0 \quad \forall (j \in l_\alpha \cap R)$ (зависимый компонент устойчив),

$|f_j| \leq \varepsilon_2$, $x_j = \underline{x}_j$ или $x_j = \bar{x}_j \quad \forall (j \in l_\alpha \cap R)$ (зависимый компонент метастабильен).

Несколько другой критерий применяется к фазам-растворам, содержащим некоторые зависимые компоненты с кинетическими ограничениями:

если $|f_\alpha| \leq \varepsilon_2$, то $X_\alpha \geq 0$,

если $|f_\alpha| \geq \varepsilon_2$, то $X_\alpha = \underline{X}_\alpha$ или $X_\alpha = \overline{X}_\alpha$,

где $\underline{X}_\alpha = \sum_j x_j$, $j \in l_\alpha \cap D_1$ и $\overline{X}_\alpha = \sum_j x_j$, $j \in l_\alpha \cap D_2$.

Таким образом, критерий присутствия фазы в равновесном состоянии в общем случае имеет вид

$X_\alpha > 0$, когда $|f_\alpha| < \varepsilon_2$, или, наоборот, если $|f_\alpha| < \varepsilon_2$, то $X_\alpha > 0$.

Несогласованность входных термодинамических данных может привести к несовместимости f_α и X_α :

$X_\alpha = 0$, но $|f_\alpha| < \varepsilon_2$, или $X_\alpha > 0$ и $|f_\alpha| > \varepsilon_2$.

Это рассогласование между f_α и X_α может часто возникать в течение одного вспомогательного цикла итераций МВТ после объединения новых фаз со значениями f_α и X_α , противоречащими условиям Куна–Таккера, в выполнимый вектор начального приближения вместе с “устойчивыми” фазами $X_\alpha > 0$ и $|f_\alpha| < \varepsilon_2$.

3.2.3. Стадия II: модификация алгоритма для расчета с высокой точностью

Основная идея предлагаемого подхода основана на многочисленных экспериментах, когда предыдущий расчет МВТ использовался как начальное приближение (без процедуры симплекса) для расчета последующих вариантов. Эти эксперименты позволяли получать значения порога ε_3 , намного меньше тех, что вычисляются в результате однократного применения стандартной схемы МВТ, при этом расчетная точность баланса достигает $|\zeta_i| < 10^{-12}$ моль для основных элементов (кислорода и водорода) и $|\zeta_i| < 10^{-17}$ моль для других элементов и заряда. Такая ситуация не является неожиданной, поскольку более точное задание начального приближения позволяет получить точку, более близкую к минимальной точке функции $G(x)$, в связи с чем становится возможным использование намного меньшего значения порога ε_3 . Поэтому на стадии I можно выполнить расчет стандартным МВТ с начальным приближением, рассчитанным с помощью симплекс-метода, и получить правильную равновесную группу фаз и компонентный состав, даже с относительно плохой точностью баланса. На стадии II расчет стадии I с модифицированными управляющими параметрами используется в вычислительной последовательности “поиск допустимого начального приближения–процедура минимизации–проверка критерия стабильности фаз” один или большее количество раз, пока желательная точность не будет достигнута (см. рис. 3.3).

3.2.3.1. Основные источники неточностей расчета баланса масс

Как упоминалось выше, решение, полученное в результате выполнения стадии I, является вполне достаточным в большинстве геохимических и технических приложений, где требуемая точность расчета невязок баланса масс составляет порядка 10^{-7} – 10^{-8} моль. Остановимся подробнее на идентификации возможных источников численных погрешностей, которые могут возникать на различных шагах стандартного MBT алгоритма.

Симплекс-метод (разд. 3.2.2.1). Метод практически всегда сходится независимо от размера системы с невязками баланса масс $|\zeta| < \varepsilon_s$. Очень редко (в небольших и жестких системах с $n(N) < 5$) сходимость симплекса не может быть достигнута за 200 итераций, и значение ε_s должно быть увеличено (до ε_3 , см. ниже). Если работа процедуры симплекса завершается аварийно, это свидетельствует о противоречиях или вырождении системы алгебраических уравнений, что, в свою очередь, указывает на серьезные ошибки в составе химической системы или погрешности в стехиометрии некоторых зависимых компонентов. В последнем случае вычисления MBT не будут производиться до тех пор, пока пользователь не установит и не исправит возникшие погрешности.

Основной источник появления погрешностей на выходе из симплекс-метода – процедура автоматической замены нулевых составляющих вектора x (уравнение (3.10)), полученного после решения линейаризованной подзадачи симплекса (уравнение (3.9)). Эта процедура необходима для того, чтобы при переходе в модуль MBT не была потеряна информация, используемая для нахождения устойчивой группы фаз в мультисистеме ($n(\Phi) > n(N)$). В то же время процедура “заполнения” (уравнение (3.10)) – наиболее “численно тонкое” действие, которое в основном определяет уровень погрешностей в расчете баланса масс во всей последовательности стандартного MBT. Эмпирически обоснованная величина вставки оценивается как 10^{-8} моль $< \varepsilon_\gamma < 10^{-6}$ моль (для системы массой приблизительно 1 кг) и не может быть сделана значительно меньше из-за риска исключения некоторых нужных зависимых компонентов или фаз на нескольких первых итерациях спуска главной процедуры MBT, когда значения u_i изменяются существенно. Поэтому точность расчета баланса стандартного модуля MBT, определяемая уравнением (3.10), не может быть значительно повышена за один проход основных вычислительных процедур.

“Ввод в область” (разд. 3.2.2.2). Процедура “ввод в область” предназначена для исправления некоторых значений y_j , чтобы гарантировать, что $\max_i |\zeta_i^{(r)}| \leq \varepsilon_3$, где невязки баланса масс $\zeta_i^{(r)}$ рассчитываются с использованием уравнения (3.11). Порог ε_3 устанавливается в пределах 10^{-8} моль $< \varepsilon_3 < 10^{-6}$ моль, он имеет приблизительно тот же порядок величины, что и величина вставки ε_γ , поскольку используется начальное приближение, полученное с помощью симплекс-метода.

Действие алгоритма “ввода в область” основано на сохранении чувствительности к внутренней согласованности входных термодинамических данных и жесткости химической системы, которая напрямую зависит от входного валового состава (вектор b). В больших буферизированных вод-

ных системах ($n(N) > 10$, $n(L) > 100$) с множеством потенциально возможных твердых фаз и включенной газовой фазой процедура “ввод в область” может сходиться на нескольких итерациях, часто в $\varepsilon_3 < 10^{-8}$ моль. В малых и/или жестких системах с “умеренно несогласованными” входными значениями g_j^0 , особенно с вектором b , очень близким к окислительно-восстановительному барьеру, или с $n(\Phi) < n(N)$, процедура может сделать 100 и более итераций и не сойтись с $\varepsilon_3 < 10^{-5}$ моль. Дальнейшее увеличение порога ε_3 может привести к неправильному решению МВТ, в этом случае описание химической системы и/или входного вектора b должно быть пересмотрено. Такое поведение невязок баланса масс явилось причиной разработки логической схемы улучшения точности расчета равновесий в специальном подходе “последовательного начального приближения” [Chudnenko et al., 2002], реализованном в стадии II алгоритма минимизации.

Главная процедура минимизации МВТ (разд. 3.2.2.3). Применение ограничения $\Delta\Delta = 0$ (уравнения (3.15), (3.17)) к нелинейной подзадаче минимизации для определения вектора направления спуска $\Delta^{(r)}$ на r -й итерации означает, что вектор невязок баланса масс $\zeta^{(r)} = b - A\mathbf{x}^{(r)}$ теоретически должен оставаться постоянным, т. е. точность материального баланса решения МВТ не должна быть худшей, чем унаследованная из процедуры “ввода в область”. В действительности на точность баланса в МВТ могут также оказывать влияние ошибки округления, которые зависят от значений “порога исключения из множества $M1$ ” ε_0 для компонентов вектора $\mathbf{x}$ (от 0 до 10^{-18} моль по умолчанию). Порог исключения ε_0 вводится также для того, чтобы избежать появления отрицательных логарифмов концентраций в приращениях к химическим потенциалам v_j , которые иначе могут дестабилизировать численный процесс или привести к слишком малой величине шага (при слишком малых ε_0). Слишком большие значения ε_0 могут приводить к кумулятивному увеличению невязок баланса масс в процессе вычислений МВТ. Это связано с тем, что молярные количества компонентов x_j , содержащие “следовые” независимые компоненты (представленные величинами $b_i < 10^{-9}$ моль), могут накапливать ошибки округления, особенно в случае с достаточно малым значением порога ε_1 , когда МВТ выполняет более 100 итераций. В связи с существованием множества L_S МВТ также исключает фазы с суммарным количеством $X_\alpha < \varepsilon_\Phi$, где по умолчанию $\varepsilon_\Phi \approx 10^{-9}$ моль. Это должно быть сделано из-за накопления ошибок округления, вносимых величинами $x_j < 10^{-9}$ моль, которые могут привести к неустойчивости вычислений молярностей, молярных долей и коэффициентов активности. Однако исключение некоторых незначительных фаз с $X_\alpha \approx 10^{-9}$ моль должно увеличить невязки баланса масс для входящих в них независимых компонентов до уровня 10^{-8} – 10^{-9} моль.

Число итераций МВТ и качество конечных расчетов напрямую зависят от порога критерия Дикина $10^{-4} < \varepsilon_1 < 10^{-6}$ (см. уравнение (3.22)). Неправильный выбор ε_1 может понизить точность расчета баланса, замедлить сходимость алгоритма МВТ (слишком малое ε_1) или даже привести к неверным результатам (слишком большое ε_1). Опыт вычислений показывает, что оптимальное значение ε_1 также зависит от полной массы системы. Со-

став системы, увеличенный с 1 кг до 1000 кг, не может сходиться по умолчанию к значению $\varepsilon_1 = 10^{-5}$, и требуется увеличить этот порог от 10 до 15 раз, чтобы сохранить обычное число итераций MBT.

На сходимость алгоритма MBT могут значительно воздействовать рассчитанные коэффициенты активности, выбранная функция параметра сглаживания и несогласованность входных термодинамических данных. Возмущения, вызванные изменением коэффициентов активности, входящих в химические потенциалы зависимых компонентов v_j , могут привести к колебаниям и сделать сходимость MBT намного более медленной.

Процедура “Selekt-2” (разд. 3.2.2.4) проверяет критерий Карпова f_α присутствия фазы в равновесном состоянии, который в общем случае сравнивается с порогом ε_2 (по умолчанию $\varepsilon_2 = 0.01$). Несогласованность входных термодинамических данных может приводить к несовместимости f_α и X_α , поэтому нужна процедура, позволяющая включить фазы X_α с соответствующими значениями f_α в допустимый начальный вектор приближения и затем сделать попытку повторного решения еще одним циклом итераций MBT. Процедура включения фазы предусматривает присвоение всем входящим в нее компонентам порогового значения ε_3 , что, в свою очередь, не может не сказаться на точности расчета невязок баланса масс.

3.2.3.2. Особенности работы процедур минимизации

Стадия II начинается с модифицированной процедуры “ввода в область-2”, в которой устанавливаются индивидуальные пороги баланса масс по всем независимым компонентам $\varepsilon_{3,i}$ как функции порогового значения ε_3 и величин мольных количеств независимых компонентов (вектор b_i):

$$\varepsilon_{3,i} = \min(\varepsilon_3, \theta_b b_i), \quad (3.24)$$

где θ_b – входной коэффициент относительной точности порога, $0.001 < \theta_b < 0.01$. Сравнение с ε_3 позволяет не ухудшать точность по “главным” независимым компонентам (в большинстве систем к ним может быть отнесен, например, кислород), а наша цель состоит только в повышении точности для “следовых” компонентов.

Процедура “ввод в область-2” регулирует приближение x^0 так, чтобы удовлетворялись невязки баланса масс $|\zeta_i| \leq \varepsilon_{3,i}$ для всех независимых компонентов. Если этот строгий критерий баланса не может быть удовлетворен для некоторых “следовых” независимых компонентов, выдается предупреждающее сообщение. Допустимый вектор x^0 в дальнейшем используется в основной процедуре минимизации MBT. Выходной вектор $\hat{x}$ проверяется в модифицированной процедуре “Selekt-2” по критерию стабильности фаз.

На выходе из процедуры “Selekt-2” “следовые” мольные количества зависимых компонентов $x_j < 0.001\varepsilon_3$ вначале восстанавливаются с использованием двойственных решений вектора u , чтобы избежать накопления ошибок округления (см. разд. 3.2.3.3), затем все индивидуальные соотношения $\varepsilon_{b,i} < \varepsilon_{3,i}$ вновь проверяются. Если некоторые из этих условий не удовлетворены, то “восстановленное” решение MBT передается обратно в

процедуру “ввод в область-2”, и вся последовательность процедур стадии II повторяется (до 15 раз). Хотя в исключительных случаях противоречия не могут быть сняты даже после выполнения всей цепочки процедур стадии II, процедура “Selekt-2”, безусловно, полезна для улучшения качества конечного расчета MBT, поскольку указывает на те фазы, в которых выявленное несоответствие должно быть проверено.

Если в итоге некоторые из условий точности все еще не удовлетворены, в точке Ж (см. рис. 3.3) выдается диагностическое сообщение о том, что заданная точность не может быть достигнута в силу несогласованности входных данных.

3.2.3.3. Контроль вычислений по двойственным расчетам

“Стандартный” алгоритм минимизации исключает (обнуляет) фазы, количество которых становится меньше заданного порога $X_\alpha < \varepsilon_\Phi$ (по умолчанию $\varepsilon_\Phi = 10^{-9}$ моль), предотвращая появление “фантомных” фаз из-за накопления ошибок округления зависимыми компонентами в количествах $x_j < 10^{-9}$ моль. Исключение некоторых незначительных твердых фаз с $X_\alpha \approx 10^{-9}$ моль, которые пропускает критерий фазовой стабильности, увеличило бы невязки баланса масс для входящих в них независимых компонентов до 10^{-8} – 10^{-9} моль. Поскольку на стадии II это недопустимо, мы должны были найти другой путь поддержания правильных значений малых количеств x_j в одно- и многокомпонентных фазах и одновременно повышения точности баланса масс и улучшения качества решения MBT. Идея состоит в применении так называемых “двойственных термодинамических” расчетов, позволяющих восстановить малое количество значения x'_j из стехиометрии зависимого компонента (a_{ji} – элементы матрицы A) и двойственных химических потенциалов независимых компонентов (u_i). Имеется два серьезных основания для выполнения этого действия. Во-первых, согласно Гиббсу, химические потенциалы независимых компонентов одни и те же для всех компонентов всех устойчивых фаз, существующих в равновесии, следовательно, химические потенциалы зависимых компонентов могут быть альтернативно рассчитаны из их стехиометрии и (двойственных) химических потенциалов независимых компонентов. Во-вторых, значения вектора u намного более устойчивы, не склонны к ошибкам округления и изменяются только очень незначительно около минимума $G(x)$, т. е. на всех шагах алгоритма MBT стадии II.

Процедура контроля по двойственным расчетам может быть формально представлена так:

$$x_j = x'_j \forall x_j < \varepsilon_3 \cdot 10^{\theta_r}; \quad x_j > \varepsilon, \quad x_j \in L_S, \quad (3.25)$$

где θ_r – коэффициент “порога восстановления”, $-5 < \theta_r < 5$; значения x'_j рассчитываются из уравнений (3.26) – конечные члены твердых растворов, (3.27) – газы и углеводородные жидкости, (3.28) – водные компоненты:

$$x'_j = \exp \left[-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j + \ln X_\alpha + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i \right], \quad i \in N, j \in l_\alpha \cap J_g \cap J_2, \alpha \in \Phi_2; \quad (3.26)$$

$$x'_j = \exp \left[-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j - \ln P + \ln X_\alpha + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i \right], \quad i \in N, j \in J_g, \alpha \in \Phi_2; \quad (3.27)$$

$$x'_j = \exp \left[-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j - \ln 55.51 + \ln x_{j_w} + x_{j_w}/X_w - 1 + \sum_i a_{ji} \hat{u}_i \right], \quad (3.28)$$

$$i \in N, j \in J_w \cap J_2.$$

Пороговый коэффициент θ_r вводится потому, что восстановление всех компонентов водной фазы иногда ведет к накоплению значительной погрешности баланса заряда водной системы. Оптимальное значение $\theta_r = -3$ было получено в результате наших численных экспериментов. Необходимо также сделать выбор – восстанавливать все значения “следовых” зависимых компонентов (согласно уравнению (3.25)) или только те, которые включают “следовые” значения независимых компонентов. Численные эксперименты показывают, что первый, общий случай обычно приводит к лучшей точности и более быстрой сходимости алгоритма на стадии II.

“Двойственное термодинамическое” восстановление “следовых” количеств зависимых компонентов может приводить к получению значений x'_j , заметно отличающихся от “невосстановленных” значений x_j , особенно на нескольких первых итерациях МВТ стадии II в моделях с несогласованными входными термодинамическими данными. Другими словами, восстановление может увеличивать невязки баланса масс для “следовых” независимых компонентов до недопустимого уровня. Следовательно, в конце процедуры контроля по двойственным расчетам невязки баланса масс ζ_i должны быть повторно рассчитаны с использованием “восстановленных” значений x'_j , и условие

$$|\zeta_i| < \varepsilon_{3,i}, \quad i \in N \quad (3.29)$$

проверено снова. Если некоторые из невязок не удовлетворены, то управление передается опять процедуре “ввод в область-2” с “восстановленным” вектором x , как новым начальным приближением (или выдается диагностическое сообщение, что максимально разрешенное число циклов стадии II превышено). Иначе алгоритм минимизации успешно завершается (см. рис. 3.3).

3.2.4. МВТ в сравнении с классическим методом Зойтендейка

Схема МВТ минимизации $G(x)$ в многограннике ограничений M1 может быть интерпретирована как обобщение наискорейшего спуска на задачу минимизации с линейными ограничениями. Возможное направление спуска выбирается методом Зойтендейка с нормирующим ограничением $\|A\|_Q^2 \leq 1$. Переменная норма $\|A\|_Q$ в пространстве $E^{n(L_S)}$ задается диагональной положительно-определенной матрицей $Q^{(r)}$:

$$\|A\|_Q = (\Delta^T Q^{(r)} \Delta)^{1/2},$$

где j -й диагональный элемент матрицы $Q^{(r)}$ равен $1/q_j^{(r)}$, $j \in L_S$.

Нормирующее ограничение классического метода Зойтендейка использует евклидову норму вектора. На каждой итерации направление спуска находится решением задачи:

$$\text{минимизировать } v^{(r)T} \Delta \quad (3.30)$$

$$\text{с ограничениями } A\Delta = 0, \quad \|\Delta\|^2 \leq 1.$$

Вектор спуска $\Delta^{(r)}$ является оптимальным решением задачи (3.30) тогда и только тогда, когда существует вектор u и скаляр p такие, что

$$v^{(r)} - A^T u + 2p\Delta^{(r)} = 0,$$

$$A\Delta^{(r)} = 0, \quad \|\Delta^{(r)}\|^2 \leq 1,$$

$$[(\Delta^{(r)})^T \Delta^{(r)} - 1]p = 0.$$

Причем $p = 0$ в том и только в том случае, если $(v^{(r)})^T \Delta^{(r)} = 0$. Тогда точка $x^{(r)}$ является точкой Куна–Таккера, и нормирующее ограничение излишне. Если $p > 0$, то оптимальное решение задачи (3.30) указывает направление проекции антиградиента функции $G(x)$ (вектор $-v^{(r)}$) на ядро оператора A . Решение сформулированной выше системы Куна–Таккера может быть получено следующим образом:

$$u = (AA^T)^{-1} A v^{(r)}, \quad (3.31)$$

$$\Delta = A^T u - v^{(r)} = -\{E - A^T (AA^T)^{-1} A\} v^{(r)},$$

где E – единичная матрица. Если $\Delta = 0$, то полагаем $p = 0$ и $\Delta^{(r)} = 0$. Если $\Delta \neq 0$, полагаем

$$p = \frac{1}{2} \|\Delta\| \quad \text{и} \quad \Delta^{(r)} = \Delta / \|\Delta\|.$$

Учитывая, что нам важно только направление вектора спуска, а не его длина, будем рассматривать в дальнейшем формулы (3.31). Проекция антиградиента $-v$ на допустимом многообразии $A\Delta^{(r)} = 0$ вида (3.31) впервые была предложена Дж. Розеном [Rosen, 1960].

В нашем случае (алгоритм MBT) направление спуска определяется решением задачи:

$$\text{минимизировать } v^{(r)T} \Delta \quad (3.32)$$

$$\text{с ограничениями } A\Delta = 0, \quad \|\Delta\|_Q^2 = \Delta^T Q^{(r)} \Delta \leq 1.$$

Опустим в дальнейшем индекс (r) , показывающий зависимость параметров от номера итерации. Решая на каждой итерации задачу (3.32), минимизацию функции $G(x)$ проводим в пространстве $E^{n(L_s)}$ с базисом, образованным из ортонормированного базиса $(1, 0, \dots, 0)$, $(0, 1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, \dots, 1)$ матрицей перехода

$$Q^{1/2} = \begin{bmatrix} q_1^{-1/2} & & & 0 \\ & q_2^{-1/2} & & \\ & & \dots & \\ 0 & & & q_{n(L_s)}^{-1/2} \end{bmatrix}.$$

В таком базисе запись нормы $\|\Delta\|_Q$ совпадает с обычной. Запишем функцию Лагранжа, соответствующую задаче (3.32):

$$\Phi(\Delta, u, p) = v^T \Delta - u^T A \Delta + p(\Delta^T A \Delta - 1).$$

Вектор $\bar{\Delta}$ является оптимальным решением, если выполняются условия:

$$v - A^T u + 2pQ\bar{\Delta} = 0,$$

$$A\bar{\Delta} = 0,$$

$$(\bar{\Delta}^T Q \bar{\Delta} - 1)p = 0, \quad p \geq 0.$$

На основе этих условий получаем систему линейных уравнений для определения множителей Лагранжа:

$$AQ^{-1}A^T u = AQ^{-1}v.$$

Следовательно,

$$u = (AQ^{-1}A^T)^{-1}AQ^{-1}v; \quad (3.33)$$

$$\bar{\Delta} = Q^{-1}(A^T u - v) = -Q^{-1}\{E - A^T(AQ^{-1}A^T)^{-1}AQ^{-1}\}v. \quad (3.34)$$

В этом случае направление спуска $\bar{\Delta}$ можно интерпретировать как проекцию антиградиента на допустимое многообразие. Но, в отличие от метода Зойтендейка, проектирование осуществляется в переменной метрике. Переход к новым координатам, связанным со старым преобразованием $y = Q^{1/2}x$, преобразует формулы (3.33) и (3.34) в (3.31). Такое преобразование позволяет ликвидировать вытянутость линий уровня локальной квадратичной аппроксимации функции $G(x)$ в направлениях, параллельных собственным векторам, соответствующим ненулевым собственным значениям гессиана функции $G(x)$. Для задачи расчета химического равновесия в системах, содержащих лишь одну многокомпонентную фазу (газовую), такой вывод сделан в работе [Брискин и др., 1985]. Легко показать справедливость этого утверждения для случая, если в системе присутствует несколько фаз-растворов, в том числе водный раствор электролита. Именно поэтому использование нормы

$$\|\Delta\| = (\Delta^T Q \Delta)^{1/2}$$

делает процесс минимизации устойчивым, надежно сходящимся к точке минимума функции $G(x)$. Это следует из структуры уравнений (3.33), где текущие величины химических потенциалов независимых компонентов u_i , $i \in N$ вычисляются в МВТ с помощью взвешенного метода наименьших квадратов. Матрица весов корректируется на каждой итерации. Соотношения (3.33) позволяют найти близкие к оптимальным оценки вектора u уже на нескольких первых итерациях МВТ. При дальнейшем подходе к минимуму последовательное исключение неустойчивых фаз из начального списка не нарушает гладкость итерационного процесса и не изменяет существенно значения u_i .

3.2.5. Возможности выбора других нормирующих ограничений

Любая положительно-определенная симметричная матрица Q задает в пространстве $E^{n(L)}$ норму согласно формуле

$$\|\Delta\|_Q = (\Delta^T Q \Delta)^{1/2}.$$

Поэтому нормирующее ограничение задачи (3.32) можно было бы задать и с помощью матрицы Q^2 или $Q^{1/2}$. Оно имело бы вид

$$\sum_{j \in L_S} \Delta_j^2 / q_j^2 \leq 1 \quad (3.35)$$

или

$$\sum_{j \in L_S} \Delta_j^2 / \sqrt{q_j} \leq 1. \quad (3.36)$$

Остановимся на том, почему нормирующее ограничение в переменной метрике $\Delta^T Q \Delta \leq 1$ является наиболее соответствующим задачам физико-химического моделирования.

Преобразования $y = Qx$ или $y = Q^{1/4}x$, соответствующие ограничениям (3.35) и (3.36), не ликвидируют “оврагов” локальной квадратичной аппроксимации функции $G(x)$. Попадая на дно “оврага”, процесс минимизации практически останавливается в некоторой точке, которая может быть расположена далеко от истинной точки глобального минимума.

Рассмотрим, как различные нормы влияют на процесс сходимости. Заменой переменных $y = Qx$ задача (3.32) преобразуется в задачу условной минимизации относительно вектора $\Delta_1 = Q\Delta$:

$$\begin{aligned} &\text{минимизировать } (v^T Q^{-1}) \Delta_1 \\ &\text{с ограничениями } (AQ^{-1}) \Delta_1 = 0, \quad \Delta_1^T \Delta_1 \leq 1. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Коэффициент минимизируемой функции при Δ_{1j} равен $v_j q_j$. Если x_j стремится к своей верхней или нижней границе, то $v_j q_j \rightarrow 0$. Таким образом, в решении задачи (3.37) предпочтение отдается таким направлениям, которые более существенно меняют компоненты, удаленные от границ допустимого множества, и менее существенно – компоненты, близкие к границам. В общем случае решение задачи расчета химического равновесия достигается не в относительной внутренней точке множества R , а на его границе. Это означает, что, начиная с некоторой итерации, задача фактически решается в пространстве меньшей размерности, чем $n(L_S)$. Направление спуска Δ_1 , являющееся решением задачи (3.37), почти не меняет компоненты, для которых $q_j < \delta$, где δ – малое число, но $\delta > \epsilon_0$. Сходимость процесса замедляется и практически прекращается.

Замена переменных $y = Q^{1/2}x$, эквивалентная ограничению $\Delta^T Q \Delta \leq 1$, приводит к задаче:

$$\begin{aligned} &\text{минимизировать } v^T (Q^{1/2})^{-1} \Delta_1 \\ &\text{с ограничениями } (AQ^{1/2})^{-1} \Delta_1 = 0, \quad \Delta_1^T \Delta_1 \leq 1, \end{aligned} \quad (3.38)$$

где $\Delta_1 = Q^{1/2} \Delta$. Здесь коэффициенты минимизируемой функции по сравнению с задачей (3.37) увеличиваются для компонентов, близких к грани-

цам (для такого x_j , что $q_j < 1$), и уменьшаются, если $q_j > 1$. Таким образом, решение задачи (3.38) $\bar{\Delta}_1$ более равномерно меняет все компоненты $x_j, j \in L_S$.

Подстановка $y = Q^{1/4}x$, эквивалентная нормирующему ограничению $\Delta^T Q^{1/2} \Delta \leq 1$, еще более выравнивает коэффициенты минимизируемой функции, но тогда, начиная с некоторой итерации, длина шага спуска $\lambda \rightarrow 0$. Действительно, $\lambda \in [0, \mu_r)$ в задаче с ограничением $\Delta^T Q^{1/2} \Delta \leq 1$ вычисляется, исходя из формулы $\mu_r = \min(\mu'_r, \mu''_r)$, где

$$\mu'_r = \min_j \frac{x_j^{(r)} - \underline{x}_j}{-(\sum a_{ij}u_i - v_j)\sqrt{x_j^{(r)} - \underline{x}_j}} \rightarrow 0, \text{ если } x_j^{(r)} \rightarrow \underline{x}_j, j \in D_1 \cap D_3, \Delta_j < 0,$$

$$\mu''_r = \min_j \frac{\bar{x}_j - x_j^{(r)}}{-(\sum a_{ij}u_i - v_j)\sqrt{\bar{x}_j - x_j^{(r)}}} \rightarrow 0, \text{ если } x_j^{(r)} \rightarrow \bar{x}_j, j \in D_1 \cap D_2, \Delta_j < 0.$$

Таким образом, если некоторые компоненты $x_j^{(r)}$ приближаются к границе, то $\mu_r \rightarrow 0$, а значит, $\lambda \rightarrow 0$. Поэтому вычислительный процесс, начиная с некоторой итерации, останавливается.

3.2.6. Вычисление коэффициентов активности и сходимость алгоритма в неидеальных системах

Вычисление коэффициентов активности производится после каждой итерации алгоритма минимизации МВТ. Выполнение этой процедуры представляет фактор возмущающего воздействия на итерационный процесс МВТ и иногда (в сильнонеидеальных системах) может препятствовать сходимости. В то же время фиксирование вектора коэффициентов активности γ после выполнения некоторого числа итераций не желательно, так как векторы x и u в этом случае могут стать несогласованными в течение ряда итераций, что приведет к накоплению большой невязки баланса заряда или сильно замедлит сходимость. Чтобы предотвратить такие осложнения, используется процедура сглаживания, позволяющая ограничить влияние изменений коэффициентов активности на химические потенциалы по итерациям МВТ.

Эмпирические уравнения, связывающие коэффициенты активности с концентрациями компонентов, могут быть очень чувствительными даже к малым одноразовым изменениям мольных количеств одного или нескольких зависимых компонентов многокомпонентной фазы. Эти диспропорциональные и резкие изменения коэффициентов активности могут привести к тому, что гладкая сходимость численного процесса будет нарушена, и вместо регулярного спуска к минимуму функции $G(x)$ появятся циклические или нерегулярные колебания итерационной траектории (“дребезг”).

Практическая задача преодоления “дребезга” по итерациям МВТ заслуживает специального рассмотрения. “Дребезг” связан с сильной корре-

ляцией между коэффициентами активности компонентов и их концентрацией в системах, содержащих неидеальные растворы: расплавы, растворы водного электролита, твердые растворы минералов.

Нерегулярное или циклическое поведение коэффициентов активности характерно, например, для эмпирических уравнений, которые описывают смешивание в твердых растворах минералов или расплавах, жидких растворах неэлектролита и даже водного электролита (особенно в морской воде со значительной молярной ионной силой, превышающей единицу). Однако задача “дребезга” может быть решена введением параметра сглаживания α_γ , который управляет изменением коэффициентов активности между итерациями.

При вычислении моделей с малыми отклонениями от идеального поведения коэффициенты активности на следующей итерации MBT рассчитываются по молярным количествам зависимых компонентов x_j , полученным на текущей итерации. Сильная неидеальность добавляет еще одно действие: вычисление коэффициентов активности с шагом α_γ в направлении

$$(\gamma^r - \gamma^{(r-1)}),$$

где $\gamma^{(r-1)}$ – вектор коэффициентов активности, полученный на предыдущей итерации; γ^r – вектор коэффициентов активности, рассчитываемый на текущей итерации:

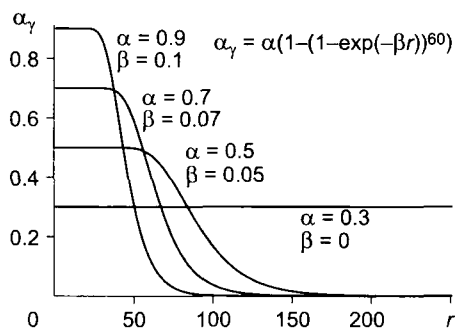
$$\gamma^r = \gamma^{(r-1)} + \alpha_\gamma (\gamma^r - \gamma^{(r-1)}).$$

Мы выполнили ряд экспериментальных расчетов [Karpov et al., 1997], исследовав поведение коэффициентов активности в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с использованием уравнений Бермана-Брауна [Berman, Brown, 1985], а также в больших водных системах с модифицированным уравнением Дебая-Хюккеля для индивидуальных коэффициентов активности водных компонентов с преобладанием электролита – NaCl [Helgeson et al., 1981], и пришли к выводу, что даже в высоконеидеальных системах алгоритм MBT всегда сходится, когда $\alpha_\gamma = 0.1$. В общем случае удовлетворительная сходимость может быть достигнута с помощью регулирования параметра α_γ в интервале $0.1 \leq \alpha_\gamma \leq 0.7$, что позволяет обеспечить гладкий спуск MBT даже в высоконеидеальных системах за счет выполнения еще нескольких итераций.

Хотя сглаживающий параметр α_γ используется для стабилизации сходимости “стандартного” алгоритма MBT в высоконеидеальных системах, его применение бывает полезно и в слабонеидеальных водных системах, если в них присутствуют “следовые” независимые компоненты. Численные эксперименты показали намного лучшую сходимость и позволили получить более точные значения x_j , если применялся малый параметр сглаживания (от 0.001 до 0.1) после 40–60 итераций спуска MBT на стадии I и всегда на стадии II алгоритма минимизации. Однако, если такой малый

Рис. 3.5. Сигмоидальная функция (уравнение (3.39)) – сглаживающий параметр α_r .

параметр применять в начале главного спуска МВТ на стадии I, полученный результат может быть неправильным, или МВТ не будет сходиться должным образом. Поэтому константа в сглаживающем параметре была заменена сигмоидальной функцией



$$\alpha_r = \alpha_\gamma^0 \left[1 - (1 - e^{-\beta r})^{60} \right], \quad (3.39)$$

где значение r в показателе степени – номер итерации спуска МВТ (итерации в МВТ на стадии II продолжают нумерацию, полученную на стадии I).

Как показано на рис. 3.5, эта функция вначале имеет постоянное значение на уровне, определяемом $\alpha = \alpha_\gamma^0$ и продолжительностью, задаваемой β , затем непрерывно уменьшается до приблизительно 0.01 после 100–150 итераций и фактически превращается в константу к 500-й итерации. Предлагаемая функция (с оптимальными значениями $\alpha = 0.7$ и $\beta = 0.07$) обеспечивает лучшую сходимость и точность модуля минимизации независимо от того, идеальные или сильнонеидеальные фазы раствора присутствуют в системе. Линейное дискретное приближение, используемое в более ранних версиях ПК «Селектор», является менее предпочтительным, поскольку в этом случае численный процесс становится чувствительным к размеру и составу системы. Итерационно-зависимая параметрическая функция сглаживания (уравнение (3.39)) необязательна и может быть частично (установкой $\beta = 0$ превращается в константу $\alpha = \alpha_\gamma^0$) или полностью отключена (установкой $\alpha = 0$ и $\beta = 0$).

3.2.7. Диагностика аварийных ситуаций в алгоритме минимизации

Несмотря на то, что нелинейный модуль минимизации устойчив и надежен, в исключительных случаях он может быть не в состоянии сойтись из-за ошибок, несогласованности или неточности входных термодинамических данных или химического состава системы. В таких ситуациях важно предоставлять пользователю точную диагностическую информацию, которая позволила бы определить и устранить ошибки в исходных данных.

Кроме того, в некоторых точках (А, В, Г на рис. 3.3) программа автоматически увеличивает значения соответствующих порогов управления (пока они остаются допустимыми), и вычисления повторяются. Все точки, где выдаются предупреждения или сообщения об ошибках, возникающих в процессе вычислений, обозначены заглавными буквами на рис. 3.3 и

Таблица 3.2

Диагностические сообщения, выводимые модулем минимизации

Точка (см. рис. 3.3)	Тип	Сообщение	Комментарий
А	Предупреждение	Решение симплекса не может быть получено с требуемой точностью	Процедура симплекс-метода превысила предельное число итераций; ε_S слишком мало и должно быть увеличено так, чтобы $\varepsilon_S \leq \varepsilon_3$
Б	Предупреждение	Заданная точность баланса масс не может быть достигнута	Процедура ввода в область превысила предельное число итераций, но не все $\varepsilon_{b,i} < \varepsilon_{3,i}$. Значения ε_3 или некоторые $\varepsilon_{3,i}$ могут быть увеличены (до $\varepsilon_3^0 \leq 10^{-5}$ моль)
В	Ошибка	Несо согласованные метастабильные ограничения некоторых зависимых компонентов или фаз	Процедура ввода в область обнаружила, что некоторые входные кинетические ограничения зависимых компонентов противоречат невязкам баланса масс некоторых независимых компонентов. Установите правильно кинетические ограничения
Г	Предупреждение	Для заданного критерия сходимости МВТ вектор b не сбалансирован или термодинамические данные модели не согласованы	Алгоритм МВТ не может сойтись после максимального числа итераций, $C_D > \varepsilon_1$. Значение ε_1 может быть увеличено до $\varepsilon_1^0 \leq 10^{-4}$ моль
Д	Ошибка	Недопустимое начальное приближение МВТ	В процедуре МВТ обнаружено вырождение в системы линейных уравнений (3.20). Возможно, плохая стехиометрия некоторого зависимого компонента или сильно несогласованные термодинамические данные
Е	Предупреждение	Устойчивая фаза <название> не может быть вставлена	После трех попыток процедуры "Selekt-2" вставить фазу согласно критерию устойчивости $ f_\alpha \leq \varepsilon_2$, МВТ исключает эту фазу, чтобы удовлетворить баланс масс
Ж	Предупреждение	Заданная точность расчета баланса масс не может быть достигнута <список независимых компонентов>	В процедуре контроля по двойственным расчетам условия (3.28) для некоторого независимого компонента не удовлетворены. Значения ε_3 и некоторые $\varepsilon_{3,i}$ могут быть увеличены (до $\varepsilon_3^0 \leq 10^{-5}$ моль) или значения θ_b, θ_r скорректированы

описаны в табл. 3.2. Предупреждения В или Г являются более общими и могут помочь пользователю оценить уровень внутренней согласованности термодинамических данных и правильности задания химического состава системы.

3.3. Термодинамические свойства компонентов фаз-растворов

3.3.1. Газы и углеводородные жидкости

В зависимости от реальных T - P -параметров расчетная точка может попасть в ту или иную область фазового состояния (рис. 3.6). В каждой области используются специфические уравнения расчета термодинамических потенциалов и коэффициентов активности.

Расчет коэффициентов активности газов и жидкостей в выделенных областях производится по формулам:

1) область существования газа ($P_n > P$):

газ

$$g_{T,P}^r = g_{T,P=1}^r + (g_{T,P}^r - g_{T,P=1}^r),$$

$$\ln \gamma_{T,P}^r = \frac{g_{T,P}^r}{RT} - \ln P,$$

метастабильная жидкость

$$g_{T,P}^{*m} = g_{T,P=1}^r + (g_{T,P_n}^r - g_{T,P=1}^r) - (g_{T,P_n}^{*m} - g_{T,P}^{*m}),$$

где $g_{T,P_n}^{*m} - g_{T,P}^{*m} = V_{T,P_n}^{*m} (P_n - P)$, $g_{T,P_n}^r - g_{T,P=1}^r = RT \ln (P_n \gamma_{P_n}^r)$.

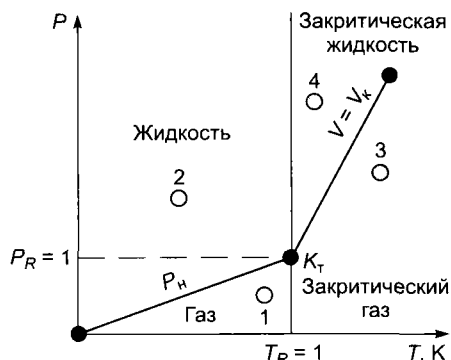
$$\text{Тогда } \frac{g_{T,P}^{*m}}{RT} = \frac{g_{T,P=1}^r}{RT} + \ln (P_n \gamma_{P_n}^r) - \frac{V_{T,P_n}^{*m} (P_n - P)}{RT} = \frac{g_{T,P=1}^r}{RT} + \ln (P \gamma_P^{*m}).$$

$$\text{Таким образом, } \frac{V_{T,P_n}^{*m} (P_n - P)}{RT} = \ln \frac{P_n \gamma_{P_n}^{*m}}{P \gamma_P^{*m}}.$$

Рис. 3.6. Схема расчета термодинамических характеристик газов и углеводородных жидкостей в зависимости от областей фазового состояния.

T_R – приведенная температура, $T_R = T/T_K$; T – температура, К; T_K – критическая температура, К; P_R – приведенное давление, $P_R = P/P_K$; P – давление, бар; P_K – критическое давление, бар; K_T – критическая точка; P_n – давление насыщения; V_K – критический объем; 1–4 – представительные точки выделенных областей:

1 – газ (г) и метастабильная жидкость (жм), 2 – жидкость (ж) и метастабильный газ (гм), 3 – закритический газ (гз) и метастабильная закритическая жидкость (жмз), 4 – закритическая жидкость (жз) и метастабильный закритический газ (гмз).



Путем несложных преобразований находим

$$\ln \gamma_P^{*} = \ln(P_n \gamma_{P_n}^{*}) - \frac{V_{T,P_n}^{*}(P_n - P)}{RT} - \ln P;$$

2) область существования жидкости ($P_n \leq P$):

жидкость

$$g_{T,P}^{*} = g_{T,P=1}^{\Gamma} + (g_{T,P_n}^{\Gamma} - g_{T,P=1}^{\Gamma}) + (g_{T,P}^{*} - g_{T,P_n}^{*}) = g_{T,P=1}^{\Gamma} + (g_{T,P}^{*} - g_{T,P=1}^{\Gamma}),$$

$$\ln \gamma_{T,P}^{*} = \frac{g_{T,P}^{*}}{RT} - \ln P,$$

метастабильный газ

$$g_{T,P}^{\Gamma M} = g_{T,P=1}^{\Gamma} + (g_{T,P_n}^{\Gamma} - g_{T,P=1}^{\Gamma}) + (g_{T,P}^{\Gamma M} - g_{T,P_n}^{\Gamma}),$$

где $g_{T,P}^{\Gamma M} - g_{T,P_n}^{\Gamma} = V_{T,P_n}^{\Gamma}(P - P_n)$.

$$\text{Тогда } g_{T,P}^{\Gamma M} = g_{T,P=1}^{\Gamma} + RT \ln(P \gamma_P^{\Gamma M}) = g_{T,P=1}^{\Gamma} + V_{T,P_n}^{\Gamma}(P - P_n) + RT \ln(P_n \gamma_{P_n}^{\Gamma}).$$

$$\text{Поэтому } \ln \frac{P \gamma_P^{\Gamma M}}{P_n \gamma_{P_n}^{\Gamma}} = \frac{V_{T,P_n}^{\Gamma}(P - P_n)}{RT},$$

$$\text{отсюда } \ln \gamma_P^{\Gamma M} = \ln(P_n \gamma_{P_n}^{\Gamma}) + \frac{V_{T,P_n}^{\Gamma}(P - P_n)}{RT} - \ln P;$$

3) закритический газ:

газ

$$g_{T,P}^{\Gamma 3} = g_{T,P=1}^{\Gamma 3} + (g_{T,P}^{\Gamma 3} - g_{T,P=1}^{\Gamma 3}),$$

$$\ln \gamma_{T,P}^{\Gamma 3} = \frac{g_{T,P}^{\Gamma 3}}{RT} - \ln P,$$

метастабильная жидкость

$$g_{T,P}^{\Gamma M 3} = g_{T,P=1}^{\Gamma 3} + (g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma 3} - g_{T,P=1}^{\Gamma 3}) - (g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma M 3} - g_{T,P}^{\Gamma M 3}),$$

где $g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma M 3} - g_{T,P}^{\Gamma M 3} = V_k(P_{(V=V_k)} - P)$.

Из уравнения

$$\frac{g_{T,P}^{\Gamma M 3}}{RT} = \frac{g_{T,P=1}^{\Gamma 3}}{RT} + \ln(P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma 3}) - \frac{V_k(P_{(V=V_k)} - P)}{RT} = \frac{g_{T,P=1}^{\Gamma 3}}{RT} + \ln(P \gamma_P^{\Gamma M 3})$$

следует

$$\frac{V_k(P_{(V=V_k)} - P)}{RT} = \ln \frac{P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma 3}}{P \gamma_P^{\Gamma M 3}}.$$

Логарифм коэффициента активности закритической метастабильной жидкости равен

$$\ln \gamma_P^{\Gamma M 3} = \ln(P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma 3}) - \frac{V_k(P_{(V=V_k)} - P)}{RT} - \ln P;$$

3) закритическая жидкость:

жидкость

$$g_{T,P}^{ж3} = g_{T,P=1}^{\Gamma3} + (g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma3} - g_{T,P=1}^{\Gamma3}) + (g_{T,P}^{ж3} - g_{T,P(V=V_k)}^{ж3}),$$

$$\ln \gamma_{T,P}^{ж3} = \frac{g_{T,P}}{RT} - \ln P,$$

метастабильный газ

$$g_{T,P}^{\Gamma M3} = g_{T,P=1}^{\Gamma3} + (g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma3} - g_{T,P=1}^{\Gamma3}) + (g_{T,P}^{\Gamma M3} - g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma3}),$$

где $g_{T,P}^{\Gamma M3} - g_{T,P(V=V_k)}^{\Gamma3} = V_k (P - P_{(V=V_k)})$,

$$g_{T,P}^{\Gamma M3} = g_{T,P=1}^{\Gamma3} + RT \ln (P \gamma_P^{\Gamma M3}) = g_{T,P=1}^{\Gamma3} + V_k (P - P_{(V=V_k)}) + RT \ln (P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma3}).$$

Тогда

$$\ln \frac{P \gamma_P^{\Gamma M3}}{P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma3}} = \frac{V_k (P - P_{(V=V_k)})}{RT}.$$

Логарифм коэффициента активности закритического метастабильного газа равен

$$\ln \gamma_P^{\Gamma M3} = \ln (P_{(V=V_k)} \gamma_{(V=V_k)}^{\Gamma3}) + \frac{V_k (P - P_{(V=V_k)})}{RT} - \ln P.$$

3.3.2. Компоненты водного раствора электролита

Индивидуальные характеристики активности ионов и нейтральных комплексов водного раствора электролита γ_j рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [Helgeson et al., 1981; Shock et al., 1992]:

$$\lg \gamma_j = \frac{-A_\gamma z_j^2 I^{1/2}}{1 + \sigma B_\gamma I^{1/2}} + [\omega_j^{abs} b_{NaCl} - b_{Na^+ Cl^-} - 0.19 |z_j| - 1] I,$$

где A_γ , B_γ – параметры Дебая-Хюккеля; z_j – заряд зависимого компонента j ; I – молярная ионная сила водного раствора; ω_j^{abs} – коэффициент Борна, зависящий от температуры и давления; b_{NaCl} , $b_{Na^+ Cl^-}$ – параметры раствора с “опорным” электролитом, определяемым NaCl, оба параметра зависят от T и P ; $\sigma = 3.72$.

3.3.3. Расплавы

Процедура расчета коэффициентов активности компонентов расплава.

1. Силикатные компоненты.

Логарифм коэффициента активности j -го компонента расплава рассчитывается по формуле

$$\ln \gamma_j = \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{l_m} \frac{x_i}{X_m} W_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l_m} \sum_k^{l_m} W_{ik} \frac{x_i}{X_m} \frac{x_k}{X_m} + RT \ln \left(1 - \frac{x_{j_w}}{X_m} \right) \right).$$

Таблица 3.3

Коэффициенты взаимодействия компонентов расплава (кДж)

Формула	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄	Fe ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄	CaSiO ₃	Na ₂ SiO ₃	KAlSiO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂
TiO ₂	26 267										
Al ₂ O ₃	-39 120	-29 450									
Fe ₂ O ₃	8110	-84 757	-17 089								
MgCr ₂ O ₄	27 886	-72 303	-31 770	21 606							
Fe ₂ SiO ₄	23 661	5209	-30 509	-179 065	-82 972						
Mg ₂ SiO ₄	3421	-4178	-32 880	-71 519	46 049	-37 257					
CaSiO ₃	-864	-35 373	-57 918	12 077	30 705	-12 971	-31 732				
Na ₂ SiO ₃	-99 039	-15 416	-130 785	-149 662	113 646	-90 534	-41 877	-13 247			
KAlSiO ₄	-33 922	-48 095	-25 859	57 556	75 709	23 549	22 323	17 111	6523		
Ca ₃ (PO ₄) ₂	61 892	25 939	52 221	-4214	5342	87 410	-23 209	37 070	15 572	17 101	
H ₂ O	30 967	81 879	-16 098	31 406	0	28 874	35 634	20 375	-96 938	10 374	43 451

2. Вода в расплаве.

Логарифм коэффициента активности H_2O в расплаве рассчитывается по формуле

$$\ln \gamma_{j_w} = \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{l_m} \frac{x_i}{X_m} W_{ij_w} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l_m} \sum_k^{l_m} W_{ik} \frac{x_i}{X_m} \frac{x_k}{X_m} + RT \ln \frac{x_{j_w}}{X_m} \right),$$

где γ_j – коэффициент активности компонента j ; x_j , x_k – мольные количества компонентов j и k ; $X_m = \sum_j x_j$ – мольное количество фазы расплава; l_m – количество компонентов в фазе расплава; x_{j_w} – мольное количество компонента H_2O в расплаве; R – универсальная газовая постоянная; W_{ij} – коэффициент взаимодействия компонентов расплава i и j в матрице W .

Матрица взаимодействия компонентов расплава [Ghiorso, Sack, 1995] представлена в табл. 3.3.

3.3.4. Твердые растворы

Приведенный изобарно-изотермический потенциал фазы твердого раствора, согласно (2.1), равен

$$G(x) = \sum_{j \in S_s} \left(\frac{g_j}{RT} + \ln \frac{x_j}{X_\alpha} + \ln \gamma_j \right) x_j.$$

Такое представление отвечает канонам химической термодинамики и присутствует в большинстве работ, посвященных описанию моделей твердых растворов. Однако, как показал В.А. Курепин [1981], такой подход справедлив только для однопозиционных твердых растворов. Значительная часть природных минералов имеет сложный состав и структуру и относится к многопозиционным твердым растворам, термодинамическую концентрацию компонентов в которых нельзя определить однозначно. При этом если смещение атомов в минерале происходит в структурных позициях более чем одного типа, то конфигурационная энтропия (часть энтропии, связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций) не может быть верно оценена в рамках молекулярной модели при любом выборе формульных единиц.

Согласно [Авченко и др., 2009], общая формула приведенного изобарно-изотермического потенциала фазы твердого раствора имеет вид

$$G(x) = \sum_{j \in S_s} \left(\frac{g_j}{RT} + \ln a_j^{id} + \ln \gamma_j \right) x_j,$$

где a_j^{id} – активность минала j в минерале при идеальном смешении, позволяющая учитывать вклады в идеальную активность неконфигурационных факторов. В случае однопозиционных твердых растворов идеальная активность равна молярной доле минала в минеральной фазе $a_j^{id} = x_j/X_\alpha$.

Таблица 3.4

Твердые растворы плагиоклаза и калиевого полевого шпата

Твердый раствор	Минерал	Формула	Индекс	Идеальная активность a_j^{id}	$\ln \gamma_j$	W_{ij} , кДж	Примечание
Плагиоклаз	Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	an	an	$(W_{ab}^2)/RT, \text{ an} > X_b$ $(W_{cab}^2 + I_{an})/RT, \text{ an} \leq X_b$	$W_1 = 9.79$ $W_C = 1.07$	$X_b = 0.12 + 0.00038T$ $I_{an} = -(W_C - W_1)(1 - X_b)^2$ $I_{ab} = (W_C - W_1)(X_b)^2$
	Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	ab	ab	$(W_{an}^2 + I_{ab})/RT, \text{ an} > X_b$ $(W_{can}^2)/RT, \text{ an} \leq X_b$		
Кпш	Санидин	KAlSi_3O_8	san	san	$(2/1.643(\alpha_{ab})^2 W_{san,ab})/RT$	$W_{san,ab} = 25.1 - 0.0108T + 0.343P$	$\alpha_{san} = \text{san}/(\text{san} + 0.643ab)$
	Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	ab	ab	$(1.286/1.643(\alpha_{san})^2 W_{san,ab})/RT$		$\alpha_{ab} = 0.643ab/(\text{san} + 0.643ab)$

Такой подход применялся ранее для отдельных минералов при выводе геотермобарометров по согласованным термодинамическим данным [Авченко, 1990; Аранович, 1991]. В настоящее время он получил развитие в моделях Т. Холланда и Р. Пауэлла в программе Thermocalc [Powell, Holland, 2001]. Они были выбраны в качестве базовых, адаптированы к ПК «Селектор» и включены в блок расчета коэффициентов активности твердых растворов, который позволяет определять термодинамические свойства минералов метаморфических пород в широкой области температур и давлений.

Приведем уравнения вычисления параметров моделей основных твердых растворов*, включенных в расчетный модуль ПК «Селектор».

Представленные модели твердых растворов делятся на две основные группы – идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью симметричного формализма. Кроме того, в особую группу выделены модель твердого раствора калиевого полевого шпата (Кпш), использующая асимметричный формализм, и модель плагиоклаза, основанная на DQF (Darken Quadratic Formalism) [Holland, Powell, 1992] (табл. 3.4).

Идеальные растворы

В идеальных многопозиционных неупорядоченных растворах конфигурационный фактор учитывается с помощью активности минералов $a_j = a_j^{id}$. Поведение, близкое к идеальным растворам, демонстрируют ставролит, тальк, сапфирин, осумилит, ильменит-гематит (табл. 3.5).

* Адаптация уравнений модели Холланда и Пауэлла к ПК «Селектор» выполнена О.В. Авченко.

Таблица 3.5

Идеальные твердые растворы

Твердый раствор	Миналы			
	Минерал	Формула	Индекс	Активность a_j
Ставролит	Mg-ставролит	$Mg_4Al_{18}Si_{7.5}O_{48}H_4$	mst	mst^4
	Fe-ставролит	$Fe_4Al_{18}Si_{7.5}O_{48}H_4$	fst	fst^4
	Mn-ставролит	$Mn_4Al_{18}Si_{7.5}O_{48}H_4$	mnst	$mnst^4$
Тальк	Тальк	$Mg_3Si_4O_{12}H_2$	ta	$ta(ta + tats)^2(1 - tats/2)^2$
	Чермак-тальк	$Mg_2Al_2Si_3O_{12}H_2$	tats	$4tats(ta + tats)^2(tats/2)(1 - tats/2)$
	Fe-тальк	$Fe_3Si_4O_{12}H_2$	fta	$fta^3(1 - tats/2)^2$
Сапфирин	Сапфирин (442)	$Mg_4Al_8Si_2O_{20}$	spr4	$89.8985X_{Mg}X_{Al}^6X_{Si}$
	Сапфирин (793)	$Mg_{3.5}Al_9Si_{1.5}O_{20}$	spr7	$20.372X_{Mg}^{0.5}X_{Al}^7X_{Si}^{0.5}$
	Fe-сапфирин	$Fe_{3.5}Al_9Si_{1.5}O_{20}$	fspr	$20.372X_{Fe}^{0.5}X_{Al}^7X_{Si}^{0.5}$
Осумилит	Осумилит (1)	$KMg_2Al_5Si_{10}O_{30}$	osm1	$1/108 \cdot (osm1 + osm2)^2(3 - osm2)^3 \times$ $\times (2 - osm2)^2$
	Осумилит (2)	$KMg_3Al_3Si_{11}O_{30}$	osm2	$1/6 \cdot osm2^2(osm1 + osm2)^2 \times$ $\times (3 - osm2)^2(2 - osm2)$
	Fe-осумилит	$KFe_2Al_5Si_{10}O_{30}$	fosm	$1/108 \cdot fosm^2(3 - osm2)^3(2 - osm2)^2$
Ильменит-гематит	Ильменит	$FeTiO_3$	ilm	$ilm(ilm + pnt + geik)$
	Гематит	Fe_2O_3	hem	hem^2
	Пирофанит	$MnTiO_3$	pnt	$pnt(ilm + pnt + geik)$
	Гейкилит	$MgTiO_3$	geik	$geik(ilm + pnt + geik)$

Примечание. В расчете активностей миналов сапфирина $X_{Mg} = (spr4 + spr7/2)/4$; $X_{Fe} = fspr/8$; $X_{Al} = (3spr + 3.5spr7 + 3.5fspr)/4$; $X_{Si} = (spr4 + spr7/2 + fspr/2)/4$.

Симметричный формализм

В модели симметричного формализма коэффициент взаимодействия миналов рассчитывается по формуле

$$RT \ln \gamma_j = \sum_i (1 - y_j) y_i W_{ij} - \sum_i \sum_k y_i y_k W_{ik},$$

где y_j — молярная доля минала j ; $i, k \neq j$.

Эта модель используется в расчете коэффициентов активности оливина, амфибола, граната, кордиерита, ортопироксена, карбонатов, хлоритоида, шпинели, клинопироксена, биотита, хлорита и эпидота (табл. 3.6).

Твердые растворы, описываемые с помощью симметричного формализма Холланда и Пауэлла [Powell, Holland, 1993, 1999]

Твердый раствор	Минерал	Формула	Индекс	Идеальная активность a_j^{id}	W_{ij} , кДж	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
Амфибол	Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	tr	$X_V^A (X_{\text{Ca}}^{M4})^2 (X_{\text{Mg}}^{M13})^3 (X_{\text{Mg}}^{M2})^2 (X_{\text{Si}}^{T1})^2$	$W_{\text{tr.fact}} = 11.4$	$X_V^A = 1 - \text{parg} - \text{kpa}$
	Fe-актинолит	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	fact	$X_V^A (X_{\text{Ca}}^{M4})^2 (X_{\text{Fe}}^{M13})^3 (X_{\text{Fe}}^{M2})^2 (X_{\text{Si}}^{T1})^2$	$W_{\text{tr.ts}} = 20.8$	$X_K^A = \text{kpa}$
	Чермакит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	ts	$4X_V^A (X_{\text{Ca}}^{M4})^2 (X_{\text{Mg}}^{M13})^3 (X_{\text{Al}}^{M2})^2 (X_{\text{Al}}^{T1}) (X_{\text{Si}}^{T1})$	$W_{\text{tr.parg}} = 29.3$	$X_{\text{Na}}^A = \text{parg}$
	Паргасит	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	parg	$16X_{\text{Na}}^A (X_{\text{Ca}}^{M4})^2 (X_{\text{Mg}}^{M13})^3 X_{\text{Mg}}^{M2} X_{\text{Al}}^{M2} X_{\text{Al}}^{T1} X_{\text{Si}}^{T1}$	$W_{\text{tr.gl}} = 35.3$	$X_{\text{Na}}^{M4} = \text{gl}$
	Глаукофан	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	gl	$X_V^A (X_{\text{Na}}^{M4})^2 (X_{\text{Mg}}^{M13})^3 (X_{\text{Al}}^{M2})^2 (X_{\text{Si}}^{T1})^2$	$W_{\text{tr.kpa}} = 12$	$X_{\text{Ca}}^{M4} = 1 - \text{gl}$
	К-паргасит	$\text{KCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	kpa	$16X_K^A (X_{\text{Ca}}^{M4})^2 (X_{\text{Mg}}^{M13})^3 X_{\text{Mg}}^{M2} X_{\text{Al}}^{M2} X_{\text{Al}}^{T1} X_{\text{Si}}^{T1}$	$W_{\text{fact.parg}} = 11.4$ $W_{\text{fact.gl}} = 15$ $W_{\text{fact.kpa}} = -37.8$ $W_{\text{ts.parg}} = 18.2$ $W_{\text{ts.gl}} = 15$ $W_{\text{ts.kpa}} = -23.8$ $W_{\text{parg.gl}} = 84.5$ $W_{\text{parg.kpa}} = 12$ $W_{\text{gl.kpa}} = 50.8$	$X_{\text{Al}}^{M2} = \frac{1}{2}(\text{parg} + \text{kpa} + 2\text{ts} + 2\text{gl})$ $X_{\text{Al}}^{T1} = \frac{1}{2}(\text{ts} + \text{parg} + \text{kpa})$ $X_{\text{Si}}^{T1} = \frac{1}{2}(2 - \text{kpa} - \text{parg} - \text{ts})$ $X_{\text{Fe}}^{M13} = \frac{5\text{fact}}{5 - 2X_{\text{Al}}^{M2}}$ $X_{\text{Mg}}^{M13} = 1 - X_{\text{Fe}}^{M13}$ $X_{\text{Fe}}^{M2} = X_{\text{Fe}}^{M13}(1 - X_{\text{Al}}^{M2})$ $X_{\text{Mg}}^{M2} = (1 - X_{\text{Fe}}^{M13})(1 - X_{\text{Al}}^{M2})$

Na-амфи-бол	Глаукофан	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	gl	$(\text{gl})^3 (1 - \text{rieb})^2$	$W_{\text{gl.gl}} = 10$	
	Fe-глаукофан	$\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	fgl	$(1 - \text{gl})^3 (1 - \text{rieb})^2$	$W_{\text{gl.rieb}} = 10$	
	Рибекит	$\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	rieb	$(1 - \text{gl})^3 (\text{rieb})^2$		
Fe-Mg-амфибол	Куммингтонит	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	cum	cum^7	$W_{\text{cum.grun}} = 17.5$	
	Грюнерит	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	grun	grun^7		
Гранат	Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	py	$\text{py}^3 (X_{\text{Al}})^2$	$W_{\text{ty.gr}} = 33$	$X_{\text{Al}} = \text{py} + \text{gr} + \text{alm} + \text{spss}$
	Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	gr	$\text{gr}^3 (X_{\text{Al}})^2$	$W_{\text{py.alm}} = 2.5$	
	Альмандин	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	alm	$\text{alm}^3 (X_{\text{Al}})^2$	$W_{\text{py.andr}} = 73$	
	Спессартин	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	spss	$\text{spss}^3 (X_{\text{Al}})^2$	$W_{\text{alm.andr}} = 60$	
	Андродит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	andr	$(\text{gr} + \text{andr})^3 \text{andr}^2$	$W_{\text{spss.andr}} = 60$	
Кордиерит	Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	crd	crd^2	$W_{\text{crd.fcrd}} = 33$	
	Fe-кордиерит	$\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	fcrd	fcrd^2	$W_{\text{crd.mncrd}} = 2.5$	
	Mn-кордиерит	$\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	mncrd	mncrd^2		
Оливин	Фаялит	Fe_2SiO_4	fa	fa^2	$W_{\text{fa.fo}} = 8$	
	Форстерит	Mg_2SiO_4	fo	fo^2		
Ортопи-роксен	Энстатит	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	en	$(\text{en} + \text{mgts}) \text{en}$	$W_{\text{en.fs}} = 6.8$	
	Ферросилит	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	fs	fs^2	$W_{\text{fs.mgts}} = -1$	
	Mg-чермакит	$\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$	mgts	$\text{mgts} (\text{en} + \text{mgts})$		
Доломит-анкерит	Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	dol	dol	$W_{\text{dol.ank}} = 3$	
	Анкерит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	ank	ank		
Кальцит-магнезит-сидерит-родохрозит	Кальцит	CaCO_3	cc	cc	$W_{\text{cc.mag}} = 22$	
	Магнезит	MgCO_3	mag	mag	$W_{\text{cc.sid}} = 18$	
	Сидерит	FeCO_3	sid	sid	$W_{\text{mag.sid}} = 4$	
	Родохрозит	MnCO_3	rhc	rhc		
Хлори-тоид	Mg-хлоритоид	$\text{MgAl}_2\text{SiO}_7\text{H}_2$	mctd	mctd	$W_{\text{ctd.fctd}} = 1.5$	
	Fe-хлоритоид	$\text{FeAl}_2\text{SiO}_7\text{H}_2$	fctd	fctd	$W_{\text{ctd.mnctd}} = 1.5$	
	Mn-хлоритоид	$\text{MnAl}_2\text{SiO}_7\text{H}_2$	mnctd	mnctd	$W_{\text{fctd.mnctd}} = 1.5$	

1	2	3	4	5	6	7
Шпинель	Шпинель	$MgAl_2O_4$	sp	$sp (sp + herc)^2$	$W_{sp.herc} = 2$	
	Герцинит	$FeAl_2O_4$	herc	$(herc + mt) (sp + herc)^2$	$W_{sp.mt} = 41$	
	Магнетит	Fe_3O_4	mt	$mt^2 (herc + mt)$	$W_{herc.mt} = 39$	
Обратная шпинель	Магнетит	Fe_3O_4	mt	$mt^2 (mt + usp)$	—	
	Ульвошпинель	Fe_2TiO_4	usp	$usp^2 (mt + usp)$		
Клинопи- роксен	Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	di	$X_{Ca}di$	$W_{di.hed} = 3$	$X_{Ca} = di + hed + cats$
	Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$	hed	$X_{Ca}hed$	$W_{di.cats} = 7$	$X_{Al} = cats + jd$
	Чермакит- пироксен	$CaAl_2SiO_6$	cats	$X_{Ca}X_{Al}$	$W_{di.jd} = 24$	
	Жадеит	$NaAlSi_2O_6$	jd	jdX_{Al}	$W_{hed.cats} = 4$ $W_{hed.jd} = 24$ $W_{cats.jd} = 20$	
Натровый клинопи- роксен	Жадеит	$NaAlSi_2O_6$	jd	$jd (jd + acm)$	$W_{jd.di} = 24$	
	Акмит	$NaFeSi_2O_6$	acm	$acm (jd + acm)$	$W_{jd.hed} = 24$	
	Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	di	$di (di + hed)$	$W_{acm.di} = 24$	
	Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$	hed	$hed (di + hed)$	$W_{acm.hed} = 24$ $W_{di.hed} = 3$	
Биотит	Флогопит	$KMg_3AlSi_3O_{12}H_2$	phl	$phl (1 - ann)^2(1 - east) (1 + east)$	$W_{phl.ann} = 9$	
	Аннит	$KFe_3AlSi_3O_{12}H_2$	ann	$ann^3 (1 - east) (1 + east)$	$W_{phl.east} = 10$	
	Истонит	$KMg_2Al_3Si_2O_{12}H_2$	east	$1/4 east (1 - ann)^2(1 + east)^2$	$W_{ann.east} = -1$	
Хлорит	Клинохлор	$Mg_5Al_2Si_3O_{18}H_8$	clin	$4 clin^5(clin + daph)$	$W_{clin.daph} = 2.5$	
	Дафнит	$Fe_5Al_2Si_3O_{18}H_8$	daph	$4 daph^5(clin + daph)$	$W_{clin.ames} = 18$	
	Амесит	$Mg_4Al_4Si_2O_{18}H_8$	ames	$4 clin^4 ames^2$	$W_{daph.ames} = 20.5$	
Эпидот	Эпидот	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{13}H$	ep	$(1 - fep) (1 - cz)$	$W_{ep.fep} = 3$	
	Клиноцоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{13}H$	cz	$cz (1 - fep)$	$W_{cz.fep} = 15.4$	
	Fe-эпидот	$Ca_2Fe_2AlSi_3O_{13}H$	fep	$fep (1 - cz)$		

3.4. Процедуры расчета физико-химических параметров водного раствора на основе двойственных решений задач выпуклого программирования

3.4.1. Моляльность раствора

Моляльность компонентов водного раствора рассчитывается по формуле

$$x_j^m = \frac{x_j \cdot 55.51}{x_{j_w}}, \quad (3.40)$$

где x_j^m , $j \in I_w^{0S}$ – моляльность j -го компонента водного раствора.

В некоторых случаях бывает полезным пересчитать моляльности компонентов водного раствора по вычисленным значениям двойственных решений задачи выпуклого программирования. Используя соотношение (2.92) для определения концентраций зависимых компонентов водного раствора по двойственным решениям, уравнение (3.40) можно переписать:

$$x_j^m = \exp \left(-\frac{g_j}{RT} - \ln \gamma_j^m + \frac{x_{j_e}}{X_w} - 1 + \sum_i a_{ij} u_i \right), \quad j \in I_w^{0S}. \quad (3.41)$$

3.4.2. Расчет E_h

Постановка и решение задачи химического равновесия как задачи выпуклого программирования позволяет непосредственно определять окислительный потенциал системы по двойственному решению, связанному с балансовым ограничением на заряд системы [Чудненко и др., 2000; Карпов и др., 20016]. В геохимических системах обычно принимается, что система электронейтральна, т. е. $b_e = 0$, где b_e – независимый компонент вектора b , относящийся к уравнению электронейтральности в системе уравнений (2.3). Но естественное требование электронейтральности не является обязательным. В общем случае равновесие может рассчитываться и в системах с фиксированным зарядом, т. е. когда $b_e \neq 0$.

Примем, что химический потенциал электрона как зависимого компонента в стандартных условиях $T_r = T$ и $P_r = 1$ бар (T_r , P_r – отсчетные температура и давление) всегда равен нулю:

$$RT \cdot v_e^0 = 0,$$

где v_e^0 – химический потенциал электрона как зависимого компонента в стандартных условиях.

Химический потенциал электрона как зависимого компонента в системе с заданным вектором b , одним из элементов которого является заряд системы b_e , с температурой T и давлением P , будет равен химическому потенциалу независимого компонента электрона, определяемого как двойственное решение, связанное с балансовым ограничением на заряд системы с множителем RT :

$$RT \cdot v_e = RT \cdot u_e,$$

где v_e – химический потенциал электрона как зависимого компонента; u_e – двойственное решение, связанное с уравнением электронейтральности.

Изменение свободной энергии электрона в переходе от стандартного состояния с T_r, P_r к условиям существования системы с заданными T, P и вектором b можно выразить следующим образом:

$$RT \cdot u_e - RT \cdot v_e^0 = RT \cdot u_e - 0 = RT \cdot u_e.$$

Последнее значение переведем в размерность окислительного потенциала системы:

$$RT \cdot u_e = Eh \cdot F,$$

где Eh – окислительный потенциал системы; F – число Фарадея. Таким образом,

$$Eh = 0.000\,086T \cdot u_e, \text{ В.} \quad (3.42)$$

Окислительно-восстановительный потенциал может быть также выражен в единицах активности зависимого компонента e (электрона) в воде $pe = -\lg a_e$ (где a_e – активность электрона). Величины Eh и pe связаны уравнением

$$pe = \frac{F}{2.3025RT} Eh, \text{ или } pe = 0.4343u_e. \quad (3.43)$$

Формулы (3.42) и (3.43) дают возможность непосредственно вычислять окислительный потенциал системы, не прибегая к более сложным соотношениям, связывающим Eh и pe со значением pH и фугитивностью кислорода или водорода.

3.4.3. Расчет pH

Используя уравнения представления химического потенциала зависимых компонентов и условия Куна–Таккера (2.2), (2.9), (2.15) для компонентов водного раствора, запишем соотношение

$$\frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln 55.51 + \ln(x_j/X_w) - \ln(x_{j_w}/X_w) - x_{j_w}/X_w + 1 - \sum_i a_{ij}u_i = 0, \quad j \in l_w^{0S},$$

или

$$\ln(x_j/X_w) + \ln \gamma_j = -\frac{g_j}{RT} - \ln 55.51 + \ln(x_{j_w}/X_w) + x_{j_w}/X_w - 1 + \sum_i a_{ij}u_i, \quad j \in l_w^{0S}.$$

Перейдем к молярности компонентов, используя формулу (3.40). Тогда

$$\ln(x_j^m \gamma_j^n) = -\frac{g_j}{RT} + \ln \frac{x_{j_w}}{X_w} - \ln X_w - \ln 55.51 + \ln 55.51 - \ln x_{j_w} + \frac{x_{j_w}}{X_w} - 1 + \sum_i a_{ij}u_i, \\ j \in l_w^{0S}.$$

После сокращений запишем эту формулу для иона H^+ :

$$\ln a_{H^+} = -\frac{g_j}{RT} + \frac{x_{j_w}}{X_w} - 1 + \sum_i a_{ij}u_i, \quad j = j_{H^+}.$$

Поскольку $pH = -\lg a_{H^+}$, приходим к окончательной формуле для расчета pH:

$$pH = -0.4342945 \left(-\frac{g_j}{RT} + \frac{x_{jw}}{X_w} - 1 + \sum_i a_{ij} u_i \right), \quad j = j_H. \quad (3.44)$$

3.5. Базы термодинамических данных

Система баз термодинамических данных (TDB) – основа любой физико-химической модели. Она может быть использована также самостоятельно, как компьютерный справочник термодинамических свойств веществ. Возможности, заложенные в TDB, предусматривают расчет термодинамических характеристик в широкой области температур и давлений, проверку, корректировку, сопоставление и графическое представление данных из различных источников. Пользователь может создавать новые базы данных, заполняя их записями из существующих баз того же типа или новыми записями термодинамических свойств химических соединений.

3.5.1. Типы баз термодинамических данных

Базы термодинамических данных представляют собой файлы в формате Paradox-7. Первые один или два символа указывают на спецификацию базы. Они определяют структуру записи исходных термодинамических параметров индивидуальных веществ и, следовательно, методы и формулы расчета термодинамических свойств зависимых компонентов и фаз в сформированных физико-химических моделях, а также в самой системе баз данных.

Существует восемь типов записей, соответственно, первые символы в имени файла принимают следующие значения:

- 1) g_... – газовая фаза (здесь и в дальнейшем точками обозначены любые символы имени файла);
- 2) l_... – фаза жидких углеводородов;
- 3) b_... – конденсированные фазы в системе баз Бермана [Berman, 1988];
- 4) h_... – конденсированные фазы в системе баз Холланда [Holland, Powell, 1998];
- 5) s_... – конденсированные фазы в системе SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992];
- 6) a_... – компоненты водного раствора в системе SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992];
- 7) c_... – химические составы или набор независимых компонентов для формирования модели;
- 8) p_... – рабочие базы формирования новых моделей.

Остальные символы в имени файла можно использовать в качестве идентификаторов любых других баз, привязанных к одному из восьми типов записей исходных термодинамических данных. Например, a_SBROAD – расширенная база SPRONS92.DAT по термодинамическим свойствам компонентов водного раствора. Краткая справка о базах термодинамических данных, включенных в стандартный каталог, приведена в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Список и краткая характеристика
некоторых основных термодинамических баз данных**

Имя базы данных	Комментарии
s_sprons98	Система термодинамических свойств веществ SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992]. Конденсированные фазы. Редакция 1998 г.
s_RobieHemingway	Термодинамические свойства минералов из базы данных Р. Роби и Б. Хемингуэя [Robie, Hemingway, 1995]. Адаптированы к ПК «Селектор». Согласованы в области умеренных температур и давлений регионального метаморфизма (25–1000 °С, 1–15 000 бар)
s_HollandPowell	Термодинамические свойства минералов из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла [Holland, Powell, 1990]. Адаптированы к ПК «Селектор». Согласованы в области умеренных температур и давлений регионального метаморфизма (300–900 °С, 1–15 000 бар)
h_Holland98	Термодинамические свойства минералов из базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла [Holland, Powell, 1998]. Адаптированы к ПК «Селектор»
s_Yokokawa	Сводка термодинамических свойств конденсированных веществ Х. Йококава [Yokokawa, 1988]
g_sprons98	Система термодинамических свойств газов из SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992]. Редакция 1998 г.
g_Reid	Система термодинамических свойств газов [Рид и др., 1982], адаптирована к ПК «Селектор»
l_Reid	Система термодинамических свойств жидких углеводородов [Рид и др., 1982], адаптирована к ПК «Селектор»
b_Berman	Система согласованных термодинамических свойств конденсированных фаз по данным Р. Бермана [Berman, 1988]. Рекомендуемый интервал температур 100–5000 °С, давлений 1–50 000 бар
b_Ghiorso	Система согласованных термодинамических свойств минералов и расплавов по данным М. Гиорсо [Ghiorso, Sack, 1991]
a_Shock	Система термодинамических свойств компонентов водного раствора [Shock, 1995; Shock, Koretsky, 1995; Haas et al., 1995; Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997], адаптирована к ПК «Селектор»
a_Sprons	Система термодинамических свойств компонентов водного раствора из SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992], адаптирована к ПК «Селектор»
a_Sprons98	Система термодинамических свойств компонентов водного раствора из SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992]. Редакция 1998 г.

Каждому типу записи БД соответствует специально разработанный стандартизированный формуляр, включающий все параметры, принадлежащие той или иной системе представления термодинамической информации.

Общие параметры всех формуляров независимо от вида базы данных следующие.

1. Имя фазы (кроме водного раствора и газовой фазы). Соединения, записанные в физико-химическую модель с одним именем фазы, являются *зависимыми компонентами одной фазы*.

2. Название вещества или химического соединения.

3. Стехиометрическая формула вещества.
4. Молярный объем индивидуального вещества в стандартных условиях $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 1 \text{ бар}$.
5. Стандартная энтальпия ($\Delta H_{f,T}^0$) образования из простых веществ при $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 1 \text{ бар}$.
6. Стандартный изобарно-изотермический потенциал образования из простых веществ ($\Delta G_{f,T}^0$) при $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 1 \text{ бар}$.
7. Стандартная энтропия (S^0) при $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 1 \text{ бар}$.
8. Молекулярная масса индивидуального вещества. Вводится или вычисляется по встроенной процедуре согласно химической формуле соединения.
9. Ошибка стандартной энтальпии (ΔH). Если имеется экспериментальная информация, то принимается как двойная среднеквадратичная погрешность среднего арифметического: $s(\bar{x}) = s/\sqrt{n}$, где $s(\bar{x})$ – средняя квадратичная погрешность среднего арифметического; s – средняя квадратичная погрешность отдельного результата; n – число измерений.
10. Ошибка стандартного изобарно-изотермического потенциала (ΔG). Если имеются эмпирические данные, приравнивается к удвоенной погрешности среднего арифметического.
11. Ошибка стандартной энтропии (ΔS). Если имеются эмпирические данные, приравнивается к удвоенной погрешности среднего арифметического.
12. Количество фазовых переходов.
13. Информационное поле, содержащее подробную справку об источнике термодинамических свойств индивидуального вещества, описанного в данном формуляре, или методе его расчета.

3.5.1.1. Водные компоненты

Расчет термодинамических свойств компонентов водного раствора производится по уравнениям НКФ [Helgeson et al., 1981; Shock, Helgeson, 1988; Tanger, Helgeson, 1988; Johnson et al., 1992; Shock et al., 1992, 1997]. Они позволяют рассчитать изменения основных термодинамических характеристик компонентов водного раствора в области $0\text{--}1000^\circ\text{С}$ и $1\text{--}5000 \text{ бар}$: $V(T,P)$, $g(T,P)$, $h(T,P)$, $s(T,P)$. С помощью уравнений НКФ можно ставить и решать задачи поиска равновесий в системах, в факторы состояния которых входят энтропия, энтальпия, объем, внутренняя энергия. Иначе говоря, появляется возможность минимизировать кроме потенциала Гиббса $G(T,P)$ потенциал Гельмгольца $A(T,V)$, а также изохорно-изоэнтропический потенциал $U(S,V)$, изобарно-изоэнтропический потенциал $H(S,P)$, отрицательную энтропию в изобарных и изохорных условиях $-S(H,P)$ и $-S(U,V)$.

В тех случаях, когда в базе водных компонентов нет информации о термодинамических свойствах отдельных ионов водного раствора, можно с помощью эмпирического алгоритма [Sverjensky et al., 1997] рассчитать параметры уравнения НКФ, воспользовавшись исходными данными имеющихся компонентов.

В формуляре компонентов водного раствора представлены нормированные коэффициенты уравнения НКФ: $a_1 \cdot 10$, $a_2 \cdot 10^{-3}$, a_3 , $a_4 \cdot 10^{-4}$, c_1 , $c_2 \cdot 10^{-4}$ и коэффициент Борна $w \cdot 10^{-5}$.

3.5.1.2. Газы и жидкие углеводороды

В записях этого типа баз данных вводятся критические параметры индивидуальных веществ, которые используются в расчетах P - T - V -свойств газов и углеводородных жидкостей:

- 1) критическая температура – температурная точка, в которой газ не может быть превращен в жидкость сжатием;
- 2) критическое давление – давление вещества в критической точке;
- 3) критический объем – объем, который занимает один моль индивидуального вещества в критической точке;
- 4) коэффициент критический сжимаемости;
- 5) фактор ацентричности Питцера, который отражает меру несферичности молекулы.

Зависимость термодинамических характеристик газов и жидких углеводородов от давления вычислялась по модифицированному Б.И. Ли и М.Г. Кеслером [Lee, Kesler, 1975] уравнению состояния Бенедикта-Вебба-Рубина. В области высоких давлений отклонение от идеальности смеси реальных газов рассчитывалось по уравнениям Ван-дер-Ваальса в модификации Д. Бертоле [Wales, 1985], Г. Бريدвильда и Дж. Праусница [Breedveld, Prausnitz, 1973], С.К. Саксены и Й. Фея [Saxena, Fei, 1987, 1988].

Коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов рассчитывались по двухпараметрическому [Breedveld, Prausnitz, 1972, 1973] и трехпараметрическому уравнению состояния Ли-Кеслера [Lee, Kesler, 1975].

3.5.1.3. Минералы и расплавы

Формуляры баз данных твердых компонентов, расплавов и минералов в ПК «Селектор» имеют три различных вида в зависимости от того, какие уравнения состояния взяты за основу: Р. Бермана [Berman, 1988], Т. Холланда и Р. Пауэлла [Holland, Powell, 1998] или стандартное ступенчатое уравнение теплоемкости [Карпов и др., 1971; Helgeson et al., 1978]. В базе данных расплавов по Гиорсо [Ghiorso, Sack, 1991] используется уравнение состояния системы Berman-1988 с дополнительными параметрами, позволяющими рассчитать поправки на изменение основных термодинамических функций компонентов силикатного расплава.

3.5.2. Основные термодинамические функции

Во всех базах данных, кроме баз, содержащих компоненты водного раствора в системе SPRONS92.DAT [Johnson et al., 1992], приведены коэффициенты уравнений теплоемкости, позволяющие рассчитывать зависимость термодинамических функций веществ от температуры.

Теплоемкость

Унифицированное уравнение теплоемкости, используемое в ПК «Селектор»:

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3 + gT^{-0.5} + hT^{-1} + i \ln(T). \quad (3.45)$$

Связь между исходными коэффициентами c_p и их нормированными значениями в записях баз данных $aN, bN, \dots, iN$ имеет вид

$$a = aN, b = bN \cdot 10^{-3}, c = cN \cdot 10^5, d = dN \cdot 10^{-6}, e = eN \cdot 10^7, f = fN \cdot 10^{-9}, \\ g = gN \cdot 10, h = hN \cdot 10^3, i = iN.$$

Вычисление термодинамических функций компонентов в зависимости от температуры проводится путем интегрирования уравнения теплоемкости по температуре.

Энтальпия

$$H_T = \Delta H_f^0 + \int_{T_r}^T c_p dT = \Delta H_f^0 + a(T - T_r) + b(T^2 - T_r^2)/2 + c(T_r^{-1} - T^{-1}) + \\ + d(T^3 - T_r^3)/3 + e(T_r^{-2} - T^{-2})/2 + f(T^4 - T_r^4)/4 + g \cdot 2(T^{0.5} - T_r^{0.5}) + \\ + h(\ln T - \ln T_r) + i(T \ln T - T - T_r \ln T_r + T_r). \quad (3.46)$$

Энтропия

$$S_T = S_{T_r}^0 + \int_{T_r}^T \frac{c_p}{T} dT = S_{T_r}^0 + a \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + b(T - T_r) + c \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_r^2} - \frac{1}{T^2} \right) + d \cdot \frac{1}{2} (T^2 - T_r^2) + \\ + e \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{1}{T_r^3} - \frac{1}{T^3} \right) + f(T^3 - T_r^3)/3 + g \cdot 2 \left(\frac{1}{T_r^{0.5}} - \frac{1}{T^{0.5}} \right) + h \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) + i(\ln T)^2 (\ln T_r)^2 / 2. \quad (3.47)$$

Изобарно-изотермический потенциал

Приращение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) от отчетной температуры T_r до расчетной температурной точки $T(K)$ при стандартном давлении можно найти интегрированием энтропии:

$$G_T^0 - G_{T_r}^0 = - \int_{T_r}^T S_{T_r}^0 dT = -S_{T_r}^0 (T - T_r) - \int_{T_r}^T \int_{T_r}^T \frac{c_p}{T} dT dT.$$

Энергия Гиббса при $T(K)$ и стандартном давлении

$$g_T = \Delta G_f^0 + (G_T^0 - G_{T_r}^0) = \Delta G_f^0 - S_{T_r}^0 (T - T_r) - a \left(T \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right) - \\ - b \left(\frac{(T - T_r)^2}{2} \right) - c \left(\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{T}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) \right) - d \left(\frac{T(T^2 - T_r^2)}{2} - \frac{T^3 - T_r^3}{3} \right) - \\ - e \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) - \frac{T}{3} \left(\frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_r^3} \right) \right) - f \left(\frac{T}{3} (T^3 - T_r^3) - \frac{1}{4} (T^4 - T_r^4) \right) - \\ - g \cdot 2 \left(T_r^{0.5} - T^{0.5} + T \left(\frac{1}{T_r^{0.5}} - \frac{1}{T^{0.5}} \right) \right) - h \left(\frac{T}{T_r} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) \right) - \\ - i \left(\frac{T}{2} ((\ln T)^2 - (\ln T_r)^2) - T(\ln T - 1) + T_r(\ln T_r - 1) \right). \quad (3.48)$$

Уравнения (3.45)–(3.48) используются в ступенчатой схеме расчета термодинамических свойств минералов [Карпов и др., 1971; Helgeson et al., 1978], что предполагает (в случае наличия фазовых переходов), что каждой фазовой модификации будет соответствовать свое уравнение теплоемкости (3.45). В формуляре вещества введены $n + 1$ векторов коэффициентов уравнений теплоемкости (где n – количество фазовых переходов) и значения энтропии и энтальпии каждого фазового перехода.

Предлагались различные уравнения учета поправок на давления с использованием молярного объема применительно к ступенчатой схеме расчета термодинамических свойств веществ (см., например, [Дорогокупцев и др., 1988]). К сожалению, ни одна из этих попыток не была доведена до практического применения, т. е. создания открытой базы данных, информация в которой согласована и скорректирована с опорными реакциями минералообразования, полученными в большом количестве работ в области экспериментальной петрологии. Поэтому в программном комплексе «Селектор» в ступенчатой схеме расчета энергии Гиббса твердых веществ используется идеальная поправка на величину давления ($g_p = V_{TP}P$), в связи с чем базы данных, применяющие эту схему, могут быть рекомендованы только для построения моделей процессов, протекающих в условиях, близких или равных отсчетному давлению ($P_r = 1$ бар). В моделях, где давление играет существенную роль, необходимо использовать базы данных в системе Berman-1988 или Holland-1998.

3.5.2.1. Термодинамические свойства минералов в системе Berman-1988

В базе Berman-1988 реализована схема расчета термодинамических свойств породообразующих минералов (ТСМ) в широкой области температур и давлений [Berman, 1988]. Область действия уравнений базы Berman-1988: по температуре от 298.15 до 3500 К с возможностью экстраполяции до 5000 К, по давлению от 1 до 100 кбар, наиболее надежный интервал 1–50 000 бар. Количество записей в БД с расширением по текущим публикациям – более 130 минералов.

В настоящее время схема Р. Бермана [Berman, 1988] является наиболее точной и надежной системой термодинамических характеристик минералов, в которой имеющиеся на сегодняшний день термохимические определения ТСМ согласованы и скорректированы с многочисленными данными экспериментальной петрологии по условиям равновесия опорных реакций минералообразования. Отдельные характеристики минералов рассчитаны по реакциям минералообразования и по полуэмпирическим корреляциям.

Процедура согласования в системе Р. Бермана включает построение общей модели согласования, оптимизируемой линейным программированием. Она во многом сходна с процедурой, которая была предложена в работах И.К. Карпова [Карпов и др., 1976; Карпов, 1981].

Отличительная особенность схемы Бермана – более полная, чем существующие ранее, модель зависимости ТСМ от температуры и давления с учетом лямбда-переходов и явлений разупорядочивания. Причем эта полнота технологически весьма рациональна. Она взвешенно удерживает ба-

ланс между реально существующим фондом экспериментальных данных, с помощью которых строятся эмпирические и полуэмпирические корреляции, и уровнем детальности корреляционных зависимостей, охватывающих всю систему ТСМ, а не два-три минерала. Принята во внимание и форма представления корреляционных уровней, упрощающая процедуру согласования методом линейного программирования.

Другая важная характеристика системы Р. Бермана – ее экстраполяционные возможности. Р. Берманом учитывалось, что в физико-химических моделях используются термодинамические характеристики минералов вне области их стабильности. Именно эта особенность обеспечивает широкое применение данных Бермана в термодинамическом моделировании. В исходных данных задач расчета химического равновесия, решаемых на ПК «Селектор» методом выпуклого программирования, потенциальный список фаз системы включает минералы, появление или исчезновение которых в решении можно определить только с помощью процедуры численной минимизации. Предугадать равновесный минеральный состав заранее не всегда возможно. Поэтому в списке фаз перечисляются минералы, стабильное состояние которых в заданной PT -точке неопределенно.

Р. Берман отказался от старой ступенчатой схемы расчета термодинамических свойств минералов [Карпов и др., 1976; Helgeson et al., 1978], когда каждая фазовая модификация в температурном интервале ее существования описывается своим «интервальным» уравнением теплоемкости. У Р. Бермана каждая модификация минерала имеет одно базовое уравнение теплоемкости от 298.15 К до верхнего температурного предела, который благодаря хорошим экстраполяционным свойствам уравнения теплоемкости конденсированных фаз может быть принят равным 5000 К и выше. Фазовые переходы в этом едином уравнении теплоемкости учитываются либо добавлением ΔH (или ΔS) у фазовых переходов 1-го рода, либо с помощью поправок в виде двух добавочных эмпирических коэффициентов l_1 и l_2 у переходов 2-го рода (лямбда-переходов). Эффект разупорядочивания учитывается введением специальных поправок, вычисленных по уравнению теплоемкости, фиксирующему отклонение упорядоченной теплоемкости от стандартного уровня в процессе реакции «порядок–беспорядок» с введением отсчетных температур – температуры начала разупорядочивания и температуры полного разупорядочивания.

Наконец, Р. Берман ввел линейное по параметрам уравнение зависимости объема минералов от температуры и давления. Оно содержит четыре эмпирических коэффициента и позволяет с достаточной точностью аппроксимировать данные экспериментальной петрологии по фазовому равновесию минералов в области до 60–100 кбар. Линейное уравнение зависимости объема от температуры и давления существенно упрощает модели согласования термодинамических данных с данными экспериментальной петрологии, которые формируются как задачи линейного программирования.

Параметры, используемые в системе Berman-1988:

N – идентификатор фазового перехода, возможные значения: $N = 0$ – нет фазовых переходов, $N = 1$ – переход 1-го рода, $N = 2$ – переход 2-го

Таблица 3.8

**Соответствие коэффициентов уравнения теплоемкости
в ПК «Селектор» и системе Berman-1988**

Стандартные коэффициенты уравнения теплоемкости в ПК «Селектор»	Коэффициенты уравнения теплоемкости в системе Berman-1988	
	порядок (order)	беспорядок (disorder)
<i>a</i>	$k0 = a$	$d0 = a_d$
<i>b</i>		$d3 = b_d$
<i>c</i>	$k2 = c$	$d2 = c_d$
<i>d</i>		$d4 = d_d$
<i>e</i>	$k3 = e$	
<i>f</i>		
<i>g</i>	$k1 = g$	$d1 = g_d$

рода (лямбда-переход); $T_r(t)$ – отсчетная температура t -го фазового перехода; $T_K(t)$ – температура t -го фазового перехода; $\frac{dT_K(t)}{dP}$ – наклон линии t -го

фазового перехода (по наклону линии рассчитывается смещение температуры фазового перехода от давления); l_1, l_2 – коэффициенты поправок на изменение энтальпии, энтропии и теплоемкости, связанные с эффектом лямбда-перехода; связь между исходными коэффициентами l_1, l_2 и их нормированными значениями в записях баз данных: $l_1 = l_1 N \cdot 10^{-2}$, $l_2 = l_2 N \cdot 10^{-5}$; $\Delta H_{T_r}(t)$ – энтальпия t -го фазового перехода; $\Delta S_{T_r}(t)$ – энтропия t -го фазового перехода: $\Delta S_{T_r}(t) = \frac{\Delta H_{T_r}(t)}{T_r(t)}$; T_D – температура полного ра-

зупорядочивания; t_D – температура начала разупорядочивания; d_5 – коэффициент уравнения, задающего изменение объема эффекта разупорядочивания при температуре T_K : $\Delta V(T_K) = \frac{\Delta H(T_K)}{d_5}$; V_1, V_2, V_3, V_4 – коэффициенты

уравнения Р. Бермана зависимости объема твердых фаз от температуры и давления. В базу данных занесены нормированные коэффициенты: $V_{1N} = V_1 \cdot 10^6$; $V_{2N} = V_2 \cdot 10^{12}$; $V_{3N} = V_3 \cdot 10^6$; $V_{4N} = V_4 \cdot 10^{10}$.

Соответствие коэффициентов уравнения теплоемкости, принятых в ПК «Селектор», и коэффициентов уравнения порядок (order) – беспорядок (disorder) в системе Бермана представлено в табл. 3.8.

3.5.2.2. Термодинамические свойства минералов в системе Holland-1998

Схема Holland-1998, предложенная Т. Холландом и Р. Пауэллом [Holland, Powell, 1998], является второй попыткой создания универсальной базы данных пороодообразующих минералов. В отличие от первого варианта [Holland, Powell, 1990], авторы изменили уравнение состояния, и в связи с этим полной переработке подвергся аппарат расчета термодинамических характеристик минералов, содержащихся в базе данных.

В настоящее время система Holland-1998 представляет надежную и хорошо согласованную базу данных, которая может быть использована в расчетах минералообразования метаморфических пород. Основным принципом, которого придерживались авторы, – создание хорошо согласованной БД (в частности, ими предпринята попытка расчета термодинамических свойств водных растворов), как показала практика, имел и негативный момент: не всегда внутрисогласованная система Holland-1998 позволяет использовать совместно данные из других источников. А такая возможность бывает необходима, когда требуется привлечь дополнительные данные, отсутствующие в системе Holland-1998. Еще одним ограничением в применении базы Holland-1998 является температурный интервал ее возможного использования. Поскольку термодинамические данные согласовывались для расчета минералообразования метаморфических пород, рекомендуемый интервал применения предлагаемых уравнений 300–900 °C. Возможность экстраполяции уравнений в область более высоких температур требует дополнительных исследований.

Наш многолетний опыт моделирования свидетельствует о том, что система Berman-1988 более устойчива при совместном использовании с данными, представленными в других системах расчета, в том числе с термодинамическими данными компонентов водных растворов в системе 8UPCRT 92 [Johnson et al., 1992], и позволяет получить надежные значения основных термодинамических характеристик в температурной области до 5000 °C. Расчет термодинамических характеристик расплавов по Гиорсо [Ghiorso, Sack, 1995] основан также на системе Berman-1988. Однако делать однозначный вывод о том, какая система (Berman-1988 или Holland-1998) является более надежной в сопоставимой области температур и давлений в настоящее время преждевременно, это тема специального исследования.

Основные параметры системы Holland-1998:

a^0 – параметр термального изменения объема; k – модуль сжатия; T_{C0} – критическая температура модели Ландау–Лифшица; $T_{C0} > 0$ указывает на наличие фазовых переходов (расчет поправок на термодинамические свойства соединения, связанные с фазовыми переходами, производится с использованием модели Ландау–Лифшица, адаптированной к системе Holland-1998); $S_{\max}$ – максимальная энтропия разупорядочения; $V_{\max}$ – максимальный объем разупорядочения.

3.5.3. Внутрисистемное согласование основных термодинамических функций

Стандартные термодинамические функции: энтальпия $\Delta H_{f,T}^0$, энтропия S_T^0 и изобарно-изотермический потенциал $\Delta G_{f,T}^0$, взаимосвязаны. Поэтому по двум известным термодинамическим параметрам всегда можно рассчитать третий. Эта операция очень важна во внутрисистемном согласовании термодинамических функций, а также в расчете неизвестных термодинамических характеристик в случае, когда известны по крайней мере два стандартных термодинамических потенциала.

Приведем расчетные формулы.

Энтальпия

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta G_{f,T}^0 + T(S_T^0 - L_T),$$

где $L_T = \sum_j s_j^0 \frac{x_j}{a_j}$; s_j^0 – энтропия термодинамически простого вещества j при температуре T и стандартном давлении; x_j – число элементов простого вещества j в брутто-формуле соединения;

$$a_j = \begin{cases} 1, & \text{если термодинамически простое вещество } j \text{ состоит} \\ & \text{из одного элемента, например, Na, K, Si, ...}, \\ 2, & \text{если термодинамически простое вещество } j \text{ состоит} \\ & \text{из двух элементов, например, H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \dots \end{cases}$$

Энтропия

$$S_T^0 = \frac{\Delta H_{f,T}^0 - \Delta G_{f,T}^0}{T} + L_T.$$

Энергия Гиббса

$$\Delta G_{f,T}^0 = \Delta H_{f,T}^0 - T(S_T^0 - L_T).$$

3.5.4. Переаппроксимация уравнения теплоемкости

От выбора уравнения изобарной теплоемкости зависит точность представления и описания экспериментальных данных, экстраполяционные возможности в область выше экспериментально изученной. Оно должно легко интегрироваться для получения приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в заданных температурных интервалах. Именно поэтому до сих пор продолжается поиск оптимального уравнения теплоемкости. В геохимической литературе известен ряд таких уравнений.

Классическое уравнение Майера–Келли [Maier, Kelley, 1932]

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} \quad (3.49)$$

нашло широкое применение в термодинамических справочниках для компактного представления термодинамических функций в зависимости от температуры.

В целях улучшения гибкости и расширения интервала аппроксимации в уравнение Майера–Келли вводятся дополнительные члены. Так, Д. Сталл с соавторами [1971] используют квадрат температуры

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (3.50)$$

для представления органических и неорганических соединений.

С целью аппроксимации идеальной теплоемкости соединений Р. Рид с соавторами [1982] используют уравнение с кубом температуры (уравнение Праусница, Рида, Шервуда)

$$C_p^0 = a + bT + dT^2 + fT^3. \quad (3.51)$$

Пятичленное уравнение теплоемкости приводится в работе [Yokokawa, 1988]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3}. \quad (3.52)$$

В работе [Haas, Fisher, 1976] предложено уравнение

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + gT^{-0.5}, \quad (3.53)$$

которое лучше передает ход теплоемкости вблизи стандартной температуры (за счет последнего члена).

Это же уравнение, но без квадратичного члена, используется в [Holland, Powell, 1990]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} + gT^{-0.5}. \quad (3.54)$$

Р. Берман [Berman, 1983] вначале предложил уравнение

$$C_p^0 = a + cT^{-2} + gT^{-0.5} + hT^{-1}. \quad (3.55)$$

Затем Р. Берман и Т. Браун, исследовав экстраполяционные возможности уравнения Майера–Келли и других полиномиальных уравнений, обратились к уравнению теплоемкости другого вида [Berman, Brown, 1985]

$$C_p^0 = a + cT^{-2} + eT^{-3} + gT^{-0.5}. \quad (3.56)$$

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

Авторы работы [Richet, Fiquet, 1991] полагают, что уравнение Бермана–Брауна (3.56), дополненное членом с логарифмом температуры

$$C_p^0 = a + cT^{-2} + eT^{-3} + gT^{-0.5} + i \ln T, \quad (3.57)$$

наиболее пригодно для описания высокотемпературной области.

Все перечисленные уравнения являются частными случаями обобщенного (полного) уравнения изобарной теплоемкости (3.45), которое используется в ПК «Селектор», и получаются из него занулением тех или иных коэффициентов. Не существует однозначного критерия выбора в пользу того или иного уравнения, поэтому в каждом конкретном случае требуется проводить дополнительные исследования по оценке наилучшего соответствия выбираемого уравнения имеющимся расчетным и экспериментальным данным.

Процедура *аппроксимации* применяется в расчете коэффициентов уравнения теплоемкости по набору табулированных значений теплоемкости в зависимости от температуры. *Переаппроксимация* уравнения теплоемкости с другим набором коэффициентов уравнения C_p позволяет в некоторых случаях получить более точную зависимость термодинамических функций от температуры. Эти процедуры доступны во всех базах данных, кроме баз водных компонентов. Это связано с тем, что расчет термодинамических свойств компонентов водного раствора производится по уравнениям НКФ, отличным от стандартного уравнения теплоемкости, принятого в программном комплексе «Селектор».

Таблица 3.9

Виды уравнений теплоемкости в процедуре аппроксимации—переаппроксимации

Авторы, первые применившие уравнение	Коэффициенты уравнения								
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
Maier C.G., Kelley K.K., 1932	×	×	×						
Stull D.R. et al., 1969	×	×	×	×					
Yokokawa H., 1988	×	×	×	×	×				
Рид Р. и др., 1982	×	×		×		×			
Haas J.L., Fisher J.R., 1976	×	×	×	×			×		
Berman R.G., 1983	×		×				×	×	
Berman R.G., Brown T.H., 1985	×		×		×		×		
Richet P., Fiquet G., 1991	×		×		×		×		×
Holland T.J.B., Powell R., 1990	×	×	×				×		

Рассчитанные или введенные значения зависимости теплоемкости от температуры (представительная выборка должна иметь не менее 15 значений) являются исходными данными встроеной процедуры регрессии, позволяющей вычислить искомые коэффициенты уравнения теплоемкости. Выбор вида уравнения предоставляется пользователю. Возможно использование одного из общепринятых уравнений (табл. 3.9) или задание произвольного набора коэффициентов.

В результате применения процедуры регрессии выдается набор коэффициентов уравнения теплоемкости, а также коэффициент множественной корреляции, стандартная ошибка оценки регрессии и коэффициенты Стюдента, позволяющие судить о точности проведенного расчета. Полученная информация должна помочь исследователю сделать выбор в пользу того или иного набора коэффициентов теплоемкости.

Программный комплекс “Селектор” за свою 40-летнюю историю использовался в решении широкого круга геохимических задач, связанных с различными областями геохимических приложений. Это и решение небольших частных примеров, и исследования серьезных геохимических проблем, результаты которых представлены в монографиях [Кашик, Карпов, 1978; Дроздовская, 1990; Шоба, Карпов, 2004; Зубков, 2005; Шарпов и др., 2007; Скворцов, 2008].

С учетом методологической направленности настоящей работы перед нами стояла задача продемонстрировать возможности и особенности применения предлагаемого подхода и программных средств исследования в решении разнообразных задач геохимии. Выбранные конкретные примеры, с одной стороны, достаточно просты и обозримы для проведения подробного анализа, но с другой – не являются абстрактно-демонстрационными задачами, а позволяют построить модели реальных физико-химических процессов и получить обоснованные научные и практические результаты.

4.1. Параметрическая минимизация термодинамических потенциалов

Задачи минимизации термодинамических потенциалов $A(T, V)$ (уравнения (2.60), (2.61)), S_p (уравнения (2.71), (2.72)) и H (уравнения (2.73), (2.74)) требуют однопараметрической минимизации функций $f_A(P)$, $f_{S_p}(T)$, $f_H(T)$ соответственно и могут быть решены с использованием обыкновенного метода золотого сечения. Задачи минимизации S_V (уравнения (2.69), (2.70)) и U (уравнения (2.75), (2.76)) нуждаются в минимизации функций с двумя параметрами $f_{S_V}(T, P)$ и $f_U(T, P)$ соответственно, которые могут быть решены с использованием “вложенной” процедуры золотого сечения, выполняющей роль последовательного циклического спуска по координатам параметров P и T . Для определения $\hat{P}$ или $\hat{T}$ с заданной точностью ΔP или ΔT и исходными интервалами искомого давления $\Delta P_0 = P_2 - P_1$ или температуры $\Delta T_0 = T_2 - T_1$ требуется произвести ряд необходимых вычислений функций $f_A(P)$, $f_{S_p}(T)$ и $f_H(T)$, количество которых находится по формуле [Базара, Шетти, 1982]:

$$n(Y) \approx 1 - 2.08 \ln \frac{\Delta Y}{\Delta Y_0}, \quad (4.1)$$

где $n(Y)$ – число вычислений функций $f_A(P)$, $f_{S_p}(T)$, $f_H(T)$; ΔY – заданная точность (ΔP или ΔT) определения $\hat{P}$ или $\hat{T}$; ΔY_0 – исходный интервал возможного изменения давления $\Delta P_0 = P_2 - P_1$ или температуры $\Delta T_0 = T_2 - T_1$.

Число необходимых вычислений для расчета функций $f_{S_v}(T, P)$ и $f_U(T, P)$ определяется выражением

$$n(Y_{T, P}) = n(Y_P) \cdot n(Y_T), \quad (4.2)$$

где $n(Y_{T, P})$ – число необходимых вычислений; $n(Y_P)$ и $n(Y_T)$ – числа необходимых вычислений по давлению и температуре соответственно (уравнение (4.1)). Например, если $\Delta P_0 = 100$ бар, $\Delta P = 1$ бар, то $n(Y_P) \approx 11$. Если $\Delta T_0 = 50$ °C и $\Delta T = 0.5$ °C, то $n(Y_T) \approx 11$. Для задачи с двумя критериями: $n(Y_{T, P}) = n(Y_P) \cdot n(Y_T) \approx 11 \cdot 11 \approx 121$.

4.1.1. Простая водная двухфазная система с заданным объемом

Проиллюстрируем задачу минимизации потенциала Гельмгольца на самом простом примере: необходимо определить равновесное давление $\hat{P}$ и равновесный химический состав (вектор x) с фиксированной температурой изохорической системы Н–О–е, состоящей из 1 кг чистой воды (55.51 моль H_2O). Входные параметры: $T = 200$ °C; $V_0 = 1200$ см³; вектор b (независимые компоненты): $b_H = 111.02$ моль, $b_O = 55.51$ моль, $b_e = 0$ (уравнение электронейтральности).

Начальный список фаз и зависимых компонентов, потенциально возможных в равновесии, представлен в табл. 4.1.

Продемонстрируем, как на окончательное решение влияет величина заданного интервала поиска расчетного давления. Вычисления выполнялись для двух вариантов априори заданного диапазона давлений, в пределах которого находится “разыскиваемое” давление $\hat{P}$. Первый диапазон между $P_1 = 5$ бар и $P_2 = 20$ бар ($\Delta P_0 = P_2 - P_1 = 15$ бар) и второй – между $P_1 = 1$ бар и $P_2 = 100$ бар ($\Delta P_0 = P_2 - P_1 = 99$ бар). Все термодинамические свойства компонентов были взяты из баз данных ПК “Селектор”.

Определение $\hat{P}$ производится параметрической минимизацией методом золотого сечения функции $f_A(P) = |V - V_0|$. На каждом шаге этого алгоритма решается задача минимизации $G(x)$ на множестве ограничений:

$$M1 = \{x / Ax = b, x \geq 0\}.$$

Значение $\hat{P}$ было получено после 11 шагов для первого варианта ($\hat{P} = 15.52$ бар) и после 15 шагов для второго ($\hat{P} = 15.54$ бар).

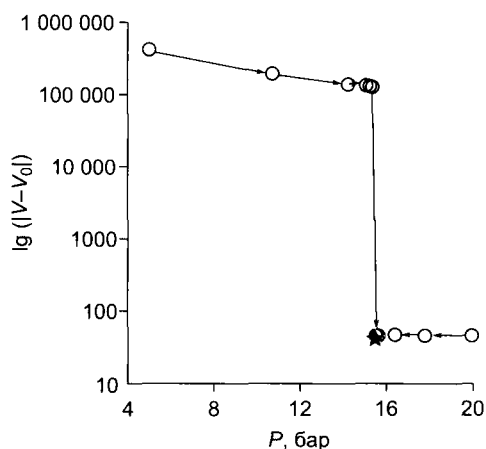
Таблица 4.1

Список компонентов системы Н–О–е

Фаза	Зависимый компонент	База термодинамических данных
Жидкость ($H_2O(ж)$)	O_2	a_sprons
	H_2	a_sprons
	OH^-	a_sprons
	H^+	a_sprons
	H_2O	расчет в ПК
Газ ($H_2O(г)$)	O_2	g_Reid
	H_2	g_Reid
	H_2O	g_Reid

Рис. 4.1. Пошаговый поиск минимума функции $f_A(P)$ в варианте 1.

Звездочка – точка минимума.



Килограмм воды, заключенный в объем 1200 см^3 при 200°C , является двухфазной системой, включающей $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Объем однофазной системы, включающей только $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, меньше, чем 1200 см^3 , в то время как объем однофазной системы $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ значительно больше, чем 1200 см^3 . Вследствие ограничения на объем равновесный состав будет иметь такое отношение $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})/\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, которое удовлетворило бы 1200 см^3 . Таким образом, в обоих вариантах вычислений, оценка “разыскиваемого” $\hat{P}$ является давлением насыщения H_2O при 200°C ($\hat{P} = P_{\text{sat}}$). Напомним, что давление насыщенности H_2O при 200°C равно $(15.55 \pm 0.24) \text{ бар}$ [Naas, 1976].

Определив $\hat{P}$, мы минимизируем функцию $G(x)$ и находим равновесный состав системы $\hat{x}$ на множестве ограничений (2.52). Более детально это множество может быть представлено как

$$X(A) = \{x/Ax = b, v^T \cdot x = V_0, x \geq 0\}.$$

Таким образом, при 200°C и $\hat{P} = P_{\text{sat}}$:

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in X(A)\}.$$

Пошаговый поиск $\hat{P}$ в варианте 1 представлен на рис. 4.1. Результаты расчетов для вариантов 1 и 2 приведены в табл. 4.2, 4.3. В обоих вариантах получены значения $pH = 5.65$ и $Eh = -0.17$.

Таблица 4.2

Пошаговый поиск $\hat{P}$ методом золотого сечения

Вариант 1			Вариант 2		
Шаг	P , бар	$f_A(P)$, см^3	Шаг	P , бар	$f_A(P)$, см^3
1	5	423 682	1	1	2 171 122
2	20	44.09	2	100	51.98
3	10.73	189 756	3	38.82	45.99
4	14.27	138 782	4	62.18	48.31
5	16.46	43.73	5	15.45	126 952
6	17.81	43.86	6	24.37	44.53
7	15.11	130 189	7	18.86	43.97
8	15.62	43.64	8	20.96	44.19
9	15.30	128 295	13	15.64	43.64
10	15.43	127 149	14	15.75	43.65
11	15.52	43.63	15	15.54	43.63

Таблица 4.3

Список равновесных составов системы, рассчитанных по двум вариантам минимизацией потенциала Гельмгольца

Фаза	Зависимый компонент	$\hat{x}_i$, моль	
		Вариант 1	Вариант 2
Водный раствор, $\hat{V} = 1155.97 \text{ см}^3$	ОН ⁻	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$
	H ⁺	$2.257 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$
	H ₂ O	55.49	55.49
Газ, $\hat{V} = 44.03 \text{ см}^3$	H ₂ O	$1.918 \cdot 10^{-2}$	$1.92 \cdot 10^{-2}$

4.1.2. Расчет тепловых балансов геологических процессов

Изобарическая минимизация функции $f_{S_p}(T)$ используется в задачах, моделирующих процессы смешения подсистем с различной температурой и теплосодержанием, охлаждения, разогревания, горения. Рассмотрим подробно задачу минимизации потенциала S_p на примере моделей расчета тепловых балансов.

Метод расчета тепловых балансов сложных химических превращений в мультисистемах может быть положен в основу решения многих геохимических проблем, связанных с экзотермическим разогреванием горных пород [Чудненко, Карпов, 1990а]. Проблема определения температуры горения исходной гетерогенной смеси веществ относится к базовым задачам изучения химических процессов с тепловыми эффектами.

Термин “горение” обычно ассоциируется с процессами, где наблюдается пламя. Этой точки зрения придерживаются некоторые исследователи [Кумаган, 1979]. Однако в более широком смысле горением принято называть экзотермические процессы, протекающие в условиях прогрессирующего самоускорения или квазистационарного саморазогревания. Типичным примером такого процесса служат реакции между двумя исходными реагентами – горючим и окислителем (быстрое окисление), которые хотя и представляются наиболее распространенными в зонах гипергенеза, но не исчерпывают все возможные разновидности подобных явлений.

Ярчайшим геологическим примером квазистационарного режима окислительного саморазогревания горных пород может служить термальная аномалия горы Янган-Тау в Западном Приуралье [Пилипенко, 1966]. Примерами стационарного горения являются известные геологические пожары на угольных и сланцевых месторождениях, таких как Фан-Ягнобское месторождение коксующихся углей в горах Памиро-Алая, где уже несколько сотен лет происходит естественное горение углей [Зверев, 1983].

Изучение механизмов разогревания, воспламенения и горения гетерогенных смесей веществ помимо чисто научного имеет и вполне определенный практический интерес в приложении ко многим геологическим объектам: месторождениям угля, сланцев, битумов, нефти, углеводородных газов, колчеданных руд. Эти процессы заслуживают особого внимания и в разработке эксплуатационных технологий подземной газификации каусто-

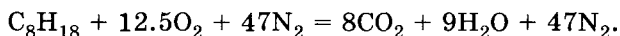
биолитов, а также методов поверхностного и подземного выщелачивания месторождений рудных элементов.

4.1.2.1. Горение *n*-октана

В связи с существующей потребностью в разнообразных видах топлива одним из наиболее изученных видов горючего является многочисленное семейство углеводородов. Изучение механизмов разогревания, воспламенения и горения гетерогенных смесей продемонстрируем на модели равновесного сгорания типичного углеводородного топлива, а именно *n*-октана C_8H_{18} . Моделирование выполнялось на основе метода минимизации термодинамического потенциала $-S(H,P)$ с заданием в качестве независимых факторов состояния давления и энтальпии исходных реагентов.

Расчеты проводились в двухфазной мультисистеме: газовая фаза (H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 , CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – *n*-бутан, C_4H_{10} – изобутан, C_8H_{18} – *n*-октан); графит (C).

Исходные данные модели (табл. 4.4) взяты из стехиометрического уравнения реакции горения 1 моля *n*-октана:



Энергия W , отводимая из системы в виде тепла и работы, рассчитывается в процентах от суммарной теплотворной способности водородосодержащих видов топлива LCV (lowest calorific value), эквивалентного калориметрического процесса, в котором участвуют те же количества реагентов, и продукты полного сгорания на выходе имеют ту же температуру, что и реагенты на входе, равную T_0 :

$$LCV = H_R(T_0) - H_P(T_0) = -50 \text{ ккал} - (-1273 \text{ ккал}) = 1223 \text{ ккал}.$$

Результаты моделирования (рис. 4.2) позволяют проследить изменения энтальпии системы в зависимости от температуры и разного количества избыточного воздуха. Точки пересечения $H(T)$ с прямыми $H(T_0) - W$ соответствуют равновесным температурам горения C_8H_{18} в случае отвода из системы энергии в количестве W .

Энтальпия рассчитывалась по уравнению теплоемкости газов [Рид и др., 1982]. Поскольку верхняя граница температурного интервала действия этих уравнений $2000^\circ C$, вычисления проводились в области температур $200\text{--}2000^\circ C$. Температуры горения *n*-октана, полученные в результате

Таблица 4.4

Исходные данные модели горения 1 моля *n*-октана

Избыточный воздух, %	Компонент		
	C_8H_{18}	O_2	N_2
0	1	12.5	47
100	1	25.0	94
200	1	37.5	141
300	1	50.0	188
400	1	62.5	235

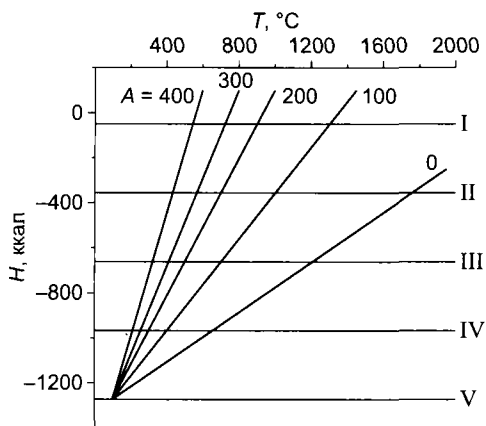


Рис. 4.2. Зависимость энтальпии процесса горения n -октана от температуры при разных количествах избыточного воздуха A (%).

I–V – значение энтальпии продуктов с учетом отводимой из системы энергии ($H(T_0) - W$): I – $W = 0$; II – $W = 25$ % LCV; III – $W = 50$ % LCV; IV – $W = 75$ % LCV; V – $W = 100$ % LCV.

смаатривались только O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 , C_8H_{18}) хорошо согласуются с расчетами Р. Хейвуда [1983] – расхождения не превышают 3.5 % ($T > 1000$ $^{\circ}\text{C}$) и 2 % ($T \leq 1000$ $^{\circ}\text{C}$).

Представленная термодинамическая модель учитывает только продукты полного сгорания топлива, поскольку в ней отсутствуют лимитирующие факторы, позволяющие задавать долю исходных реагентов, присутствующих в продуктах горения. Более точные результаты можно было бы получить с привлечением методов химической кинетики. Однако в рассматриваемой модели горения n -октана все основные расчеты выполнены для температур более 500 $^{\circ}\text{C}$, на практике в этих условиях принятое допущение о полном сгорании исходных реагентов реализуется в полной мере, и следовыми количествами исходных реагентов в продуктах горения можно пренебречь.

4.1.2.2. Окисление и горение железа

Горение металлов существенно отличается от горения других веществ в связи с тем, что на их поверхности в процессе окисления образуются твердые оксиды, пленка которых препятствует непосредственному контакту окислителя и горючего. Обычно выделяют три основные стадии этого процесса [Мальцев и др., 1977]: низкотемпературное окисление, воспламенение, устоявшееся горение.

Механизмы окисления металлов изучались многими исследователями (см., например, монографию [Кубашевский, Гопкинс, 1965], в которой приведено большое количество экспериментальных данных). Описание же процессов воспламенения и собственно горения встречается гораздо реже и обычно носит скорее повествовательный, чем численный, характер.

Выбор железа в качестве объекта исследования [Чудненко, Карпов, 1990б] связан, с одной стороны, с широкой распространенностью и важностью этого металла, а с другой – с отсутствием среди моделей прямых аналогов, что позволяет лучше продемонстрировать потенциальные возможности предлагаемого метода.

Скорость процесса окисления зависит от сопротивления, оказываемого окисной пленкой, которое обычно принято оценивать объемным отно-

шением ϕ и вычисленным как отношение объема окисла к объему первоначального металла, из которого этот окисел образовался [Злобинский и др., 1972]. Железо относится к небольшому классу металлов с $\phi \gg 1$ ($\phi_{\text{Fe}} = 2.1$), у которых окалина не имеет защитных свойств. Это связано с большим увеличением объема в результате окисления, вызывающим разрушающие деформации в пленке. Рыхлая пленка не оказывает сопротивления продвижению окислителя, и поэтому скорость окисления определяется диффузией компонентов на границе раздела металл-воздух и не зависит от толщины окисной пленки.

Моделирование горения производилось минимизацией S_p с заданной энтальпией, позволяющей находить равновесную температуру и компонентный состав в системе в изобарных условиях. В уравнении (2.71) в функции $f_{S_p}(T) = |H - H_0|$ исходное значение энтальпии в общем случае представляет сумму

$$H_0 = H(T_0) + W,$$

где $H(T_0)$ – энтальпия реагентов при температуре T_0 , константа W позволяет задавать дополнительный подвод или отвод энергии из системы: $W > 0$ – энергия, отводимая из системы в виде работы и тепла, $W < 0$ – энергия, приносимая в систему, $W = 0$ – адиабатический процесс.

Модель горения 1 моля (55.847 г) железа в воздухе представляет мультисистему, состоящую из 15 возможных зависимых компонентов, объединенных в 7 фаз (табл. 4.5). На отдельных этапах моделирования в качестве реагентов выступали 1 моль железа (горючее) и разные количества воздуха (окислитель).

Таблица 4.5

Компонентный состав модели горения железа

Фаза	Компонент	База термодинамических данных
Газ	H ₂	g_Reid
	O ₂	g_Reid
	H ₂ O	g_Reid
	CO ₂	g_Reid
	CO	g_Reid
	CH ₄	g_Reid
	N ₂	g_Reid
	Fe(r)	g_JANAF
	FeO(r)	g_JANAF
Железо	Fe	s_sprons98
Вюстит	FeO	s_sprons98
Гематит	Fe ₂ O ₃	s_sprons98
Магнетит	Fe ₃ O ₄	s_sprons98
Цементит	Fe ₃ C	s_RobieHemingway
Графит	C	s_sprons98

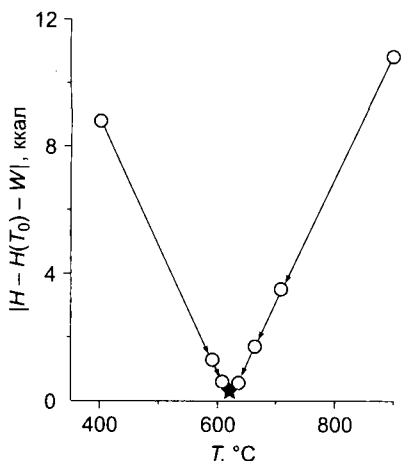


Рис. 4.3. Поиск минимума функции $f_{Sp}(T)$ модели горения железа: 1 моль железа + 100 г воздуха.

Звездочка – точка минимума. $W = 75$ ккал.

Пример параметрической минимизации функции $f_{Sp}(T)$ модели горения, когда количество реагентов составляет 1 моль железа и 100 г воздуха, показан на рис. 4.3.

Установлено [Чудненко, Карпов, 19906], что зависимость температуры горения железа от концентрации окислителя ($W \geq 0$) имеет типичный экстремальный характер (рис. 4.4). Максимальное

значение температуры лежит вблизи стехиометрической пропорции смеси горючего и окислителя. Левее и правее лежат области смеси, забалластированные избытком горючего и окислителя соответственно, для нагрева которых требуется определенное количество тепла, в связи с чем рост температуры горения замедляется. К подобному заключению приходит и ряд исследователей, изучавших горение газовых смесей [Бахман, Беляев, 1967]. В случае добавочного привноса энергии в систему ($W < 0$) в виде своеобразной тепловой инъекции описанная зависимость выявлена только применительно к области избытка воздуха (см. рис. 4.4). Избыток горючего приводит к дальнейшему возрастанию температуры. Это связано с тем, что на нагрев балласта в виде металла требуется значительно меньше энергии, чем в виде воздуха, а такая потребность с избытком компенсируется теплом W , поступающим извне.

На основе многочисленных наблюдений определено, что влияние начального подогрева на скорость реакции горения выражается в виде линейной или

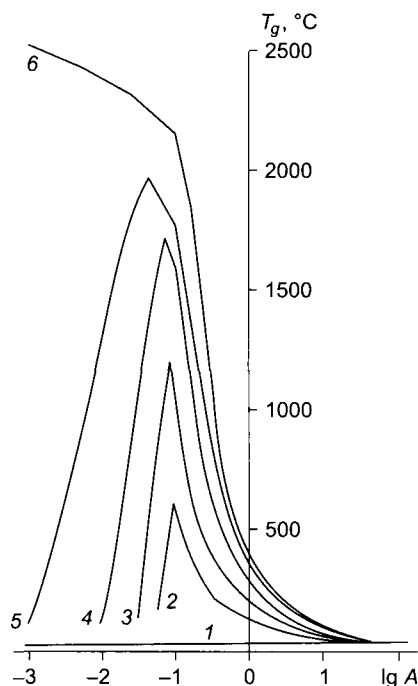


Рис. 4.4. Зависимость температуры горения моля железа (T_g , °C) от количества воздуха (A , кг) и выноса ($W > 0$) энергии из системы или привноса ($W < 0$) в систему [Чудненко, Карпов, 19906].

1–6 – значения W , ккал: 1 – 100, 2 – 75, 3 – 50, 4 – 25, 5 – 0, 6 – (–25). Исходная температура реагентов 25 °C.

Таблица 4.6

Моделирование процесса горения 1 моля железа
в различной окислительной среде в зависимости от исходной температуры T_0

Воздух, кг	T_0 , °C	$H(T_0) - W$, ккал	$H(T)$, ккал	T_g , °C	Равновесный состав
10	25	-86.764	-86.985	35	Fe_2O_3
	100	94.218	94.843	110	Fe_2O_3
	400	834.551	834.436	409	Fe_2O_3
	800	1888.88	1889.064	808	Fe_2O_3
1	25	-76.176	-76.211	121	Fe_2O_3
	100	-57.664	-57.639	194	Fe_2O_3
	400	18.324	18.147	484	Fe_2O_3
	800	127.559	127.501	876	Fe_2O_3
0.1	25	-75.117	-75.135	622	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	100	-72.853	-72.837	677	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	400	-63.298	-63.282	925	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	800	-48.572	-48.59	1275	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
0.08	25	-75.094	-75.112	145	$\text{Fe}, \text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	100	-73.19	-73.179	181	$\text{Fe}, \text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	400	-65.112	-65.131	442	$\text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	800	-52.486	-52.483	827	$\text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
0.05	25	-75.09	-49.048	-	$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	100	-73.728	-49.048	-	$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	400	-67.863	-49.048	-	$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
	800	-58.386	-49.048	-	$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4$

Примечание. Отвод тепла $W = 75$ ккал. Прочерк – в данных условиях процесс горения не реализуется.

квадратичной зависимости [Кумаган, 1979]. По результатам моделирования (табл. 4.6) нами проведена оценка закономерности изменения температуры горения от разных значений исходной температуры реагентов T_0 . Оказалось, что искомая зависимость, как и определяемая в большинстве опытов зависимость скорости горения от начальной температуры, близка к прямо пропорциональной.

Термодинамический анализ основных характеристик горения железа позволил перейти к моделированию качественной динамики этого процесса. Две таких упрощенных модели представлены на рис. 4.5. В первой модели в условиях, наиболее благоприятных протеканию горения (0.055 847 кг Fe + 0.1 кг воздуха), реализован постоянный подток окислителя, позволяющий поддерживать в течение всего времени неизменную концентрацию реагирующих веществ (см. рис. 4.5, а).

Модель разогрева железа до его воспламенения в случае, когда количества реагентов не остаются строго фиксированными, по-видимому, наиболее полно отвечает реальному процессу (см. рис. 4.5, б). Самовозгоранию предшествует процесс саморазогревания вещества за счет аккумуляции тепла от непрерывно прогрессирующих экзотермических реакций окисле-

Поскольку взрывные процессы играют важную роль не только в военном деле, но и в природных и технологических системах, в частности, при проведении геолого-разведочных работ, их изучению посвящено большое количество достаточно подробных и обстоятельных исследований [Андреев, Беляев, 1960; Юхансон, Персон, 1973; Баум и др., 1975].

В связи с разработкой теоретических основ генезиса углеводородов весьма актуальной в последние годы стала проблема детонации тяжелых углеводородов как объяснение природы землетрясений вследствие химических взрывов в литосфере и верхней мантии Земли [Карпов и др., 1998; Зубков, 2005]. На глубине 7–120 км существует энергетический барьер относительно нисходящих и восходящих потоков тяжелых углеводородов. В интервале 60–120 км этот барьер достигает максимальных значений. Здесь объемная энергетическая емкость метастабильных тяжелых углеводородов сопоставима с энергетической емкостью мощных взрывчатых веществ – тринитротолуола и нитроглицерина.

Продемонстрируем на простой термодинамической модели, каким образом можно рассчитать температуру, давление и характеристики продуктов взрыва при адиабатическом превращении вещества в собственном объеме. В качестве минимизируемого термодинамического потенциала примем $-S(U, V)$. Этот выбор предопределен тем обстоятельством, что моделируемый процесс происходит в изохорических условиях, которые задаются первоначальным объемом метастабильной системы. Энергия, заключенная в данном объеме метастабильной системы, это не только химическая энергия, но также “термическая” и “внутренняя механическая” энергия, которые соответствуют произведению TS (температура и энтропия) и PV с отрицательным знаком [Коржинский, 1957]. Поэтому другие термодинамические функции не дают столь полного представления об энергетическом запасе такой метастабильной системы.

Экстраполяция стандартных характеристик газов за пределы температурных областей, в которых они определены в базе данных g_{Reid} [Рид и др., 1982], производилась по уравнению теплоемкости Роберта Бермана [Bergman, 1988]. Термодинамические свойства твердого углерода ($C_{\text{тв}}$) определялись по уравнению состояния Густафсона [Gustafson, 1986]. Компонентный состав и термодинамические характеристики модели детонации тротила приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Термодинамические свойства компонентов модели детонации тротила

Фаза	Компонент	$\Delta H_{f,T}^0$	$\Delta G_{f,T}^0$	S^0	Коэффициенты уравнения теплоемкости c_p								
					a	b	c	d	e	f	g	h	i
Газ	CO ₂	-94 050	-94 260	51.09	19.24	0	0.83	0	0.85	0	-20.04	0	0
	CO	-26 420	-32 810	47.32	12.12	0	5.40	0	-7.15	0	-14.73	0	0
	H ₂	0	0	31.24	9.01	0	3.57	0	-6.02	0	-6.67	0	0
	N ₂	0	0	55.80	11.99	0	5.86	0	-8.03	0	-14.82	0	0
	O ₂	0	0	49.03	8.32	0	-1.31	0	3.39	0	-2.37	0	0
	H ₂ O	-57 800	-54 640	45.14	17.39	0	10.89	0	-15.96	0	-26.89	0	0
C _{тв}	C	0	0	1.37	8.09	0	0.67	0	0	0	-7.798	-0.662	0

Химический состав модели задается 1 кг тротила $C_7H_5N_3O_6$ (4.402 55 моль). Энтальпия тротила в исходном состоянии составляет $\Delta H = -15$ ккал/моль, плотность $\rho_0 = 1.63$ г/см³ [Фингер и др., 1981]. При детонации, в отличие от горения, плотность продуктов реакции вначале выше плотности ВВ: на поверхности Чепмена-Жуге (поверхности детонационной волны) ее величина возрастает в 1.3–1.4 раза [Андреев, Беляев, 1960]. Исходя из этих значений, определим объем моделируемой системы $V = 438$ см³.

Изотермические изменения термодинамических свойств газов по давлению от стандартного состояния ($P = 1$ бар) рассчитывались по таблицам Г. Бридвильда и Дж. Праусница [Breedveld, Prausnitz, 1972]. Избыточные термодинамические функции газов вне области действия уравнения состояния Ли-Кеслера [Lee, Kesler, 1975] и табличных данных Г. Бридвильда и Дж. Праусница [Breedveld, Prausnitz, 1972] рассчитывались по эмпирическим корреляциям в приведенных параметрах, эталонированных по термодинамическим свойствам воды [Delany, Helgeson, 1978]. Все расчеты выполнены методом минимизации термодинамического потенциала $-S(U, V)$ по модели идеальной смеси реальных газов.

Вычисления параметров процесса детонации тротила по различным уравнениям коволюма дают значительно различающиеся расчетные температуры и давления: $T = 2289$ – 3228 °С, $P = 181$ – 223 кбар [Фингер и др., 1981]. Поэтому в постановке модели было необходимо задать весьма предстательную область поиска температуры и давления детонации, чтобы быть уверенным, что искомые величины не окажутся за пределами пространства определения T и P . По температуре интервал поиска составил 2000 – 3000 °С, $\Delta T_0 = 1000$ °С и $\Delta T = 1$ °С, по давлению – 170 – 250 кбар, $\Delta P_0 = 80$ кбар, $\Delta P = 10$ бар. По формуле (4.2) число необходимых вычислений функции $f_{S_v}(T, P)$ составляет $n(Y_{T,P}) \approx 15 \cdot 20 \approx 300$.

Число вычислений $f_{S_v}(T, P)$ может быть уменьшено при использовании квадратичной аппроксимации поверхности функции в координатах давления и температуры. Лучшее расположение минимального числа точек в T – P -области исследования может быть достигнуто с использованием насыщенных каталогов D-оптимальных планов, оценивающих квадратичные модели. Основной вклад в разработку оптимальных экспериментальных планов был сделан Дж. Кифером [Kiefer, 1961, 1975]. Он утверждал, что проверка правильности плана зависит не только от метода, с использованием которого проведены экспериментальные расчеты, но и от оптимального расположения точек в пространстве независимых переменных. Дж. Кифер предложил некоторые способы для построения D-оптимальных планов. В табл. 4.8 представлен каталог насыщенного квази-D-оптимального плана второго порядка [Налимов, Голикова, 1976].

Таблица 4.8

Каталог насыщенного D-оптимального плана

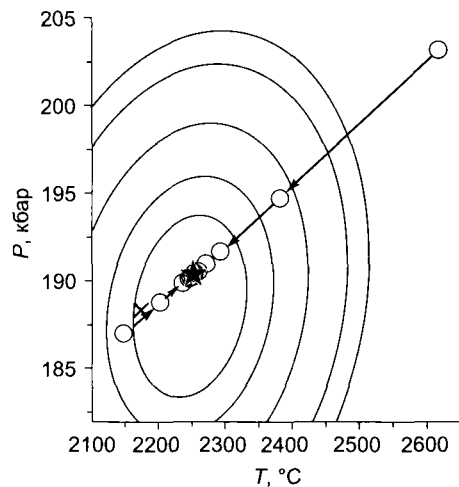
Номер точки	Безразмерные координаты	
	θ_1	θ_2
1	–1	–1
2	–1	+1
3	+1	–1
4	+1	+1
5	0	–1
6	0	0

Основной вклад в разработку оптимальных экспериментальных планов был сделан Дж. Кифером [Kiefer, 1961, 1975]. Он утверждал, что проверка правильности плана зависит не только от метода, с использованием которого проведены экспериментальные расчеты, но и от оптимального расположения точек в пространстве независимых переменных. Дж. Кифер предложил некоторые способы для построения D-оптимальных планов. В табл. 4.8 представлен каталог насыщенного квази-D-оптимального плана второго порядка [Налимов, Голикова, 1976].

Определение температуры и давления детонации тротила минимизацией функции $f_{S_v}(T, P)$

Рис. 4.6. Поиск оптимальной точки температуры и давления детонации тротила.

Кружки – расчетные точки алгоритма поиска минимума функции $f_{sv}(T, P)$ по координатным спуском. Крестик – минимум функции (4.3) при $\hat{T} = 2170^\circ\text{C}$, $\hat{P} = 187\,950$ бар; звездочка – минимум функции $f_{sv}(T, P)$ при $\hat{T} = 2248^\circ\text{C}$, $\hat{P} = 190\,321$ бар.



на множестве $M^0(S_v)$ представлено на рис. 4.6. Поиск осуществлялся методом золотого сечения по координатам T и P . Кружки соответствуют оптимальным давлениям по каждому значению температуры.

Рекогносцировочная локализация возможной P – T -области минимума функции $f_{sv}(T, P)$ производилась по шести точкам насыщенного D-оптимального плана (см. табл. 4.8). Безразмерным координатам точек поставлены в соответствие координаты реальной области исследования, т. е. минимальному значению T или P соответствует -1 , максимальному $+1$.

Для области исследования $2100^\circ\text{C} \leq T \leq 2700^\circ\text{C}$; $182 \text{ кбар} \leq P \leq 205 \text{ кбар}$ квадратичная функция, построенная по табл. 4.8, имеет вид

$$z = 44.451 - 0.011x - 3.339 \cdot 10^{-4}y + 3.389 \cdot 10^{-6}x^2 - 1.972 \cdot 10^{-8}xy + 1.002 \cdot 10^{-9}y^2, \quad (4.3)$$

где $z = f_{sv}(T, P)$, $x = T$ ($^\circ\text{C}$), $y = P$ (бар). Так как число искомых коэффициентов уравнения (4.3) равно 6 и число значений $f_{sv}(T, P)$, рассчитанных по табл. 4.8, также равно 6, коэффициент регрессии $R = 1$.

На рис. 4.6 показаны линии контуров поверхности функции $f_{sv}(T, P)$, полученные из уравнения (4.3). Видно, что в области поиска минимума функция $f_{sv}(T, P)$ строго выпукла. Решая систему двух уравнений $(\partial z / \partial x)_y = 0$, $(\partial z / \partial y)_x = 0$, находим минимум функции (4.3): $\hat{x} = \hat{T} = 2170^\circ\text{C}$, $\hat{y} = \hat{P} = 187\,950$ бар. На рис. 4.6 этот минимум обозначен крестиком. Минимум, определенный методом золотого сечения и показанный на рисунке звездочкой, соответствует значениям параметров $\hat{T} = 2248^\circ\text{C}$, $\hat{P} = 190\,321$ бар. В данном примере получено удовлетворительное согласование расчетов с использованием предложенных подходов. Однако в общем случае квадратичная аппроксимация поверхности функции $f_{sv}(T, P)$ в P – T -плane может не позволить добиться определения минимума в области исследования с достаточной точностью. Обычно это относится к тем случаям, когда поверхность функции $f_{sv}(T, P)$ около минимума не соответствует квадратичной модели, например имеет форму “оврага”. Проведенные расчеты убедительно доказывают полезность квадратичной аппроксимации, применяемой к начальной области исследования, что позволяет значительно сузить первоначальные интервалы по P и T .

4.2. Открытые по Коржинскому системы: изобарический и изохорический метасоматоз

Продemonстрируем возможности предлагаемого подхода на двух простых примерах – моделировании изменения состава пород под воздействием кислотного выщелачивания [Чудненко, 2007б; Чудненко, Авченко, 2008].

Кислотное выщелачивание (кислотный метасоматоз) приводит к образованию грейзенов, гумбеитов, пропилитов, березитов, вторичных кварцитов и других метасоматитов. Сущность кислотного выщелачивания заключается в интенсивном выносе оснований (Fe, Mg, Ca) и образовании в зонах максимального метасоматического изменения минералов, сложенных наиболее кислотными компонентами: кремнеземом и глиноземом, в предельном случае – одним кварцем.

4.2.1. Кислотное выщелачивание биотит-гранатовых плагиогнейсов

В высокотемпературных метасоматитах кварц-силлиманитовой фации выщелачивания обычна следующая колонка [Кориковский 1967; Омеляненко, 1978]:

I. Би + Гр + Пл + Сил + Кв,

II. Гр + Пл + Сил + Кв,

III. Пл + Сил + Кв,

IV. Сил + Кв,

где Би – биотит, Гр – гранат, Пл – плагиоклаз, Сил – силлиманит, Кв – кварц.

I зона отвечает биотит-гранатовым плагиогнейсам, II зона – плагиогнейсы, сохраняющие гранат, но с полным распадом биотита, далее исчезает гранат (зона III), а затем и плагиоклаз и образуются тела кварц-фибrolитового состава (зона IV).

Рассмотрим модель процесса кислотного выщелачивания гнейсов, приводящего к образованию фибrolитовых кварцитов, на основе метода минимизации изобарно-изотермического потенциала Коржинского – G^K . В качестве исходной породы возьмем образец гранат – биотит – силлиманитового гнейса 127-г [Авченко, 1977] и на его основе смоделируем последовательность возникновения метасоматической зональности в результате выноса оснований, ведущего к максимальному метасоматическому изменению исходной породы.

Моделирование производилось на основе термодинамической системы, состоящей из компонентов, слагающих главные наблюдаемые или возможные минералы метapelитов гранулитовой фации (табл. 4.9).

Термодинамика минеральных твердых растворов рассчитывалась по уравнениям Холланда и Пауэлла [Powell, Holland, 1993, 1999]. Флюид во всех примерах моделировался простой газовой системой, состоящей из трех компонентов: H_2O , H_2 , O_2 . Коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому уравнению состояния Ли-Кеслера [Lee, Kesler, 1975]. Критические параметры газов взяты из базы RPS [Рид и др., 1982]. Природа внешнего источника (контактирующая порода, метаморфогенный флюид, магматический очаг и др.), являющегося фактором индуцирования химических потенциалов на систему, в

Таблица 4.9

Список зависимых компонентов, потенциально возможных
в равновесии мультисистемы Al-Fe-K-Na-Si-Ca-Mg-Mn-O-H

Фаза	Наименование	Зависимый компонент
Газ		H_2, H_2O, O_2
Q	Кварц	SiO_2
Pl	Альбит	$NaAlSi_3O_8$
	Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$
Albite-kfs	Микроклин	$KAlSi_3O_8$
	Альбит	$NaAlSi_3O_8$
OPyr	Энстатит	$Mg_2Si_2O_6$
	Ферросилит	$Fe_2Si_2O_6$
	Чермакит	$MgAl_2SiO_6$
CPyr	Диопсид	$CaMgSi_2O_6$
	Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$
	Са-чермакит	$CaAl_2SiO_6$
	Жадеит	$NaAlSi_2O_6$
Garnet	Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
	Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
	Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
	Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
	Анрадит	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
Ol	Фаялит	Fe_2SiO_4
	Форстерит	Mg_2SiO_4
Biotite	Аннит	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
	Истонит	$KMg_2Al_3Si_2O_{10}(OH)_2$
	Флогопит	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
Mu	Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Ep	Эпидот	$Ca_2Fe_2AlSi_3O_{12}(OH)$
Zo	Цоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$
Cz	Клиноцоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$
And	Андалузит	Al_2SiO_5
Ky	Кианит	Al_2SiO_5
Sill	Силлиманит	Al_2SiO_5
Crd	Mg-кордиерит	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
	Fe-кордиерит	$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$
	Mn-кордиерит	$Mn_2Al_4Si_5O_{18}$
Cor	Корунд	Al_2O_3
Mt	Магнетит	Fe_3O_4
Hem	Гематит	Fe_2O_3

данном примере не рассматривается, принимается только факт существования определенного градиента энергетического воздействия внешнего поля на изменяющуюся породу.

Исходный состав смоделированного гнейса соответствует реально наблюдаемому составу минералов в минеральном парагенезисе образца породы гранулитовой фации: Гр + Пл + Би + Сил + Кв при $P = 6800$ бар, $T = 700$ °С при инертном поведении всех компонентов системы (рис. 4.7, зо-

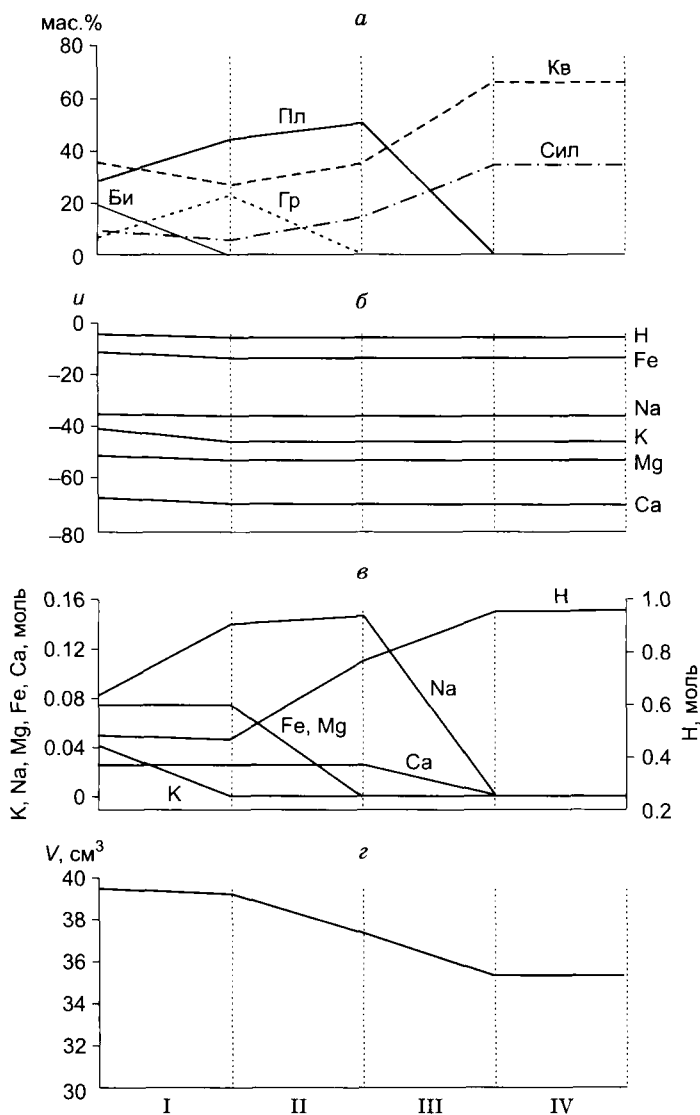
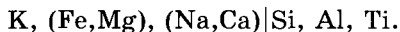


Рис. 4.7. Модель кислотного выщелачивания биотит-гранатовых плагиогнейсов. а – количественные соотношения минералов, мас.%; б – химические потенциалы u вполне подвижных компонентов; в – количество вполне подвижных компонентов, моль; г – объем породы, см^3 . I–IV – зоны метасоматической колонки.

на I). Важным фактором в построении модели является задание ряда дифференциальной подвижности компонентов. Здесь, как правило, необходимо опираться на имеющиеся знания о петрологической природе моделируемого объекта. Так, Г.П. Зарайский [1989] на основе экспериментальных наблюдений в случае высокотемпературного кислотного метасоматоза приводит следующий ряд подвижности компонентов:



Слева расположены наиболее подвижные компоненты, вертикальной чертой отделены компоненты, инертные во всех зонах.

С учетом приведенного ряда подвижности моделирование метасоматической зональности осуществлялось по следующему сценарию. Во второй зоне колонки, соответствующей наименее измененному составу породы, в качестве вполне подвижных компонентов приняты H, K, Na (см. рис. 4.7, зона II), в третьей зоне к ним присоединяются Fe и Mg (см. рис. 4.7, зона III) и, наконец, в четвертой – Ca (см. рис. 4.7, зона IV). При переходе во вполне подвижное состояние химический потенциал компонента устанавливается постоянным и не изменяется во всех последующих зонах (см. рис. 4.7, б). Предполагается, что Si, Al и O инертны во всех зонах метасоматической колонки.

Последовательность протекания метасоматического процесса в модели следующая. Вынос из породы K, ведущий к разрушению биотита, а позднее Fe и Mg, сопровождающийся исчезновением граната, компенсируется увеличением количества Na и связанным с этим возрастанием в породе количества плагиоклаза. Последующий вынос Na и Ca приводит к формированию кварц-силлиманитовой породы тыловой зоны кислотного метасоматоза (см. рис. 4.7, а, в).

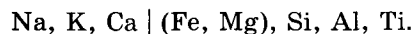
Объем породы при минимизации изобарно-изотермического потенциала Коржинского не является фактором состояния. Полученное в результате моделирования уменьшение объема в тыловой зоне метасоматической колонки (см. рис. 4.7, г) связано с возрастанием плотности конечных пород процесса кислотного выщелачивания – фибролитовых кварцитов вследствие контракции исходных гнейсов.

4.2.2. Модель метасоматоза гранодиорита

Второй пример связан с моделированием кислотного метасоматоза в приконтактовой области интрузивных тел гранитоидного состава. Исходный состав гранодиорита взят из работы [Зарайский, 1989]. Моделирование проводилось с использованием той же термодинамической системы, как в предыдущем случае, отличие заключалось в том, что в модели минимизировался изохорно-изотермический потенциал Коржинского – A_p^K . Независимые факторы состояния модели: $P_F = 1000$ бар, $T = 500$ °C, $V = 38$ см³.

В качестве образца нами принято экспериментальное исследование выщелачивания кислых пород под воздействием высококонцентрированных KCl растворов. В модели влияние таких растворов на породу учитывалось посредством индуцирования химических потенциалов вполне под-

вижных компонентов. Выбор ряда подвижности вновь был принят согласно рекомендации [Зарайский, 1989]:



На рис. 4.8 представлена модель образования колонки кварц-калишпа-товых метасоматитов. На первом этапе вполне подвижными компонентами являются H, K и Na (рис. 4.8, зона I), затем к ним добавляется во второй зоне Ca (см. рис. 4.8, зона II) и в третьей – Fe и Mg (см. рис. 4.8, зона III).

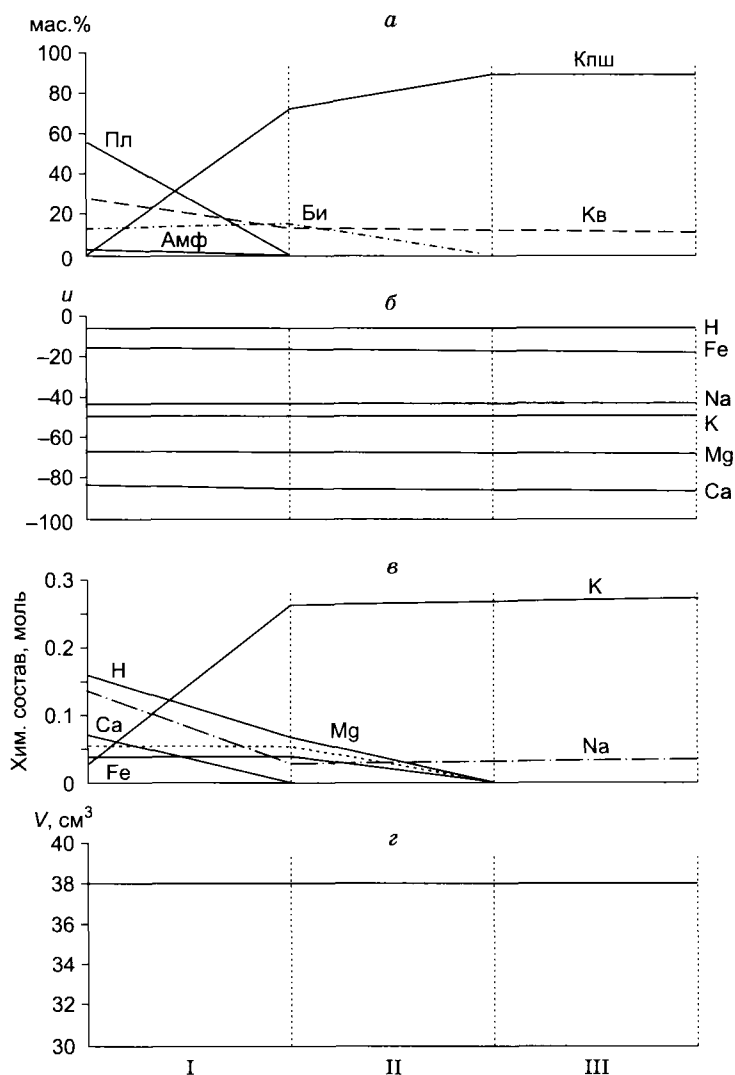


Рис. 4.8. Модель кислотного метасоматоза гранодиорита.

a – количественные соотношения минералов, мас.%; *б* – химические потенциалы *u* вполне подвижных компонентов; *в* – количество вполне подвижных компонентов, моль; *г* – объем породы, см³. I–III – зоны метасоматической колонки.

На начальной стадии процесса за счет выноса из породы Са идет разрушение плагиоклаза (Пл) и амфибола (Амф), далее вынос Fe и Mg приводит к исчезновению биотита (Би). Вещественный баланс в системе сохраняется привнесом К и соответствующим ростом калиевого полевого шпата (Кпш). Количество кварца остается приблизительно постоянным в силу инертного поведения кремнезема. Постоянство объема породы приводит к росту давления на минералы, которое в тыловой зоне превышает 1.5 кбар.

В обеих моделях полученные в процессе моделирования метасоматические колонки по своим свойствам отвечают метасоматитам инфильтрационного типа: резкость фронтов замещения, ограниченная переменность состава минералов в пределах одной зоны, уменьшение числа сосуществующих минералов в зонах от фронтальной к тыловой с тенденцией к образованию мономинеральной зоны.

4.3. Резервуарные модели

Важной тенденцией термодинамического моделирования последних лет стал переход от моделей отдельных систем к построению и изучению моделей процессов, протекающих в совокупности взаимодействующих систем [Чудненко и др., 1999]. Такая полисистемная постановка позволяет создавать модели, связанные между собой и с окружающей средой прямыми и обратными потоками вещества и энергии в единый физико-химический объект – мегасистему. Создавая заранее не запрограммированные варианты агрегирования систем и связывающих их потоков и задавая различные сценарии их физико-химической эволюции, в имитационном режиме можно исследовать динамику поведения мегасистем в условных или реальных единицах времени и пространства.

4.3.1. Двухрезервуарная модель кварца в автоклаве

Рассмотрим пример моделирования простой замкнутой двухрезервуарной системы (рис. 4.9). Ее можно рассматривать как модель автоклава для выращивания кристаллов кварца [Кулик и др., 1992]. Нижняя часть (2-й резервуар) подогревается, там находится кварцевый песок, верхняя (1-й резервуар) охлаждается, в ней растет кристалл. Температуры резервуаров поддерживаются постоянными. Перенос вещества происходит вследствие конвекции водного раствора из “горячего” резервуара в “холодный” из-за более высокой растворимости кремнезема при повышенных температурах.

Список возможных компонентов модели представлен двумя одинаковыми мультисистемами Si-Na-Cl-O-H в каждом резервуаре, в который включены компоненты водного раствора и кристалли-

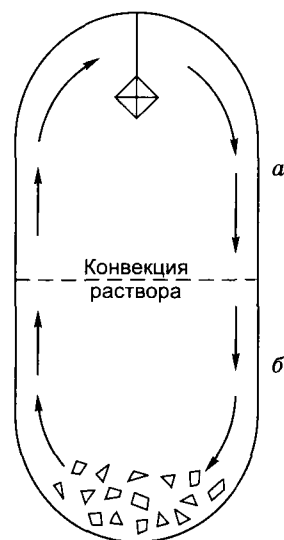


Рис. 4.9. Замкнутая двухрезервуарная система:

а – “холодный” резервуар (осаждение кварца), б – “горячий” резервуар (растворение кварца).

Таблица 4.10

Список компонентов мультисистемы
Si–Na–Cl–O–H

Фаза	Зависимый компонент	База термодинамических данных
Водная фаза	O ₂	a_sprons
	H ₂	a_sprons
	HCl ⁰	a_sprons
	Cl ⁻	a_sprons
	HSiO ₃ ⁻	a_sprons
	SiO ₂ ⁰	a_sprons
	Na ⁺	a_sprons
	NaCl ⁰	a_sprons
	NaHSiO ₃ ⁰	a_sprons
	NaOH ⁰	a_sprons
	OH ⁻	a_sprons
	H ⁺	a_sprons
Кварц кристаллический	H ₂ O	Расчет в ПК
	SiO ₂	s_sprons

ческий кварц (табл. 4.10). Общее давление в резервуарах одинаково и равно 200 бар, температура 100 и 300 °С соответственно. В исходном состоянии химический состав резервуаров составляет: H₂O – 55.55 моль (1 кг), NaOH – 0.01 моль, NaCl – 0.01 моль, а также во 2-м резервуаре присутствует SiO₂ – 0.1 моль, в 1-м (“холодном”) резервуаре кварц отсутствует.

В сценарии модели заданы два встречно направленных потока подвижной фазы модели (водного раствора). Имитация работы автоклава проводилась в течение 13 условных единиц (усл. ед.) времени. Результаты моделирования в обобщенном виде представлены на рис. 4.10. Видно, что в процессе моделирования идет последовательный вынос кристаллического кварца из “горячего” резервуара в “холодный” до его полного исчезновения во 2-м резервуаре (усл. ед. времени = 12). Этот момент

времени соответствует выравниванию молярности Si в обоих резервуарах и выходу системы на стационарное состояние динамического равновесия.

В данной модели подразумевается, что постоянство температур в резервуарах поддерживается внешним источником энергии, природа которого остается за рамками исследуемой системы. В отсутствие такого источника будет происходить выравнивание температур резервуаров в результате теплообмена. В этом случае по закону сохранения энергии суммарная теплоемкость компонентов до теплообмена равна конечному теплосодержанию системы:

$$\sum_q (c_p)_q T_q = \sum_q (c_p)_q T_{\text{общ}}.$$

Отсюда конечная температура резервуаров рассчитывается как

$$T_{\text{общ}} = \frac{\sum_q (c_p)_q T_q}{\sum_q (c_p)_q}.$$

Моделирование двухрезервуарной системы в условиях теплообмена дает качественно иную картину (рис. 4.11). Уже к четвертому моменту времени происходит выравнивание температур резервуаров к $T = 244.5$ °С, что приводит к остановке конвективного массопереноса. В результате

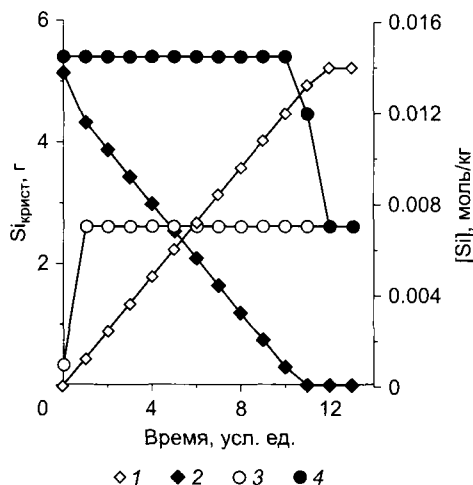


Рис. 4.10. Перераспределение кварца по времени в двухрезервуарной модели автоклава.

1, 2 – масса $Si_{крис.т.}$ в 1-м и 2-м резервуарах; 3, 4 – моляльность Si в 1-м и 2-м резервуарах соответственно.

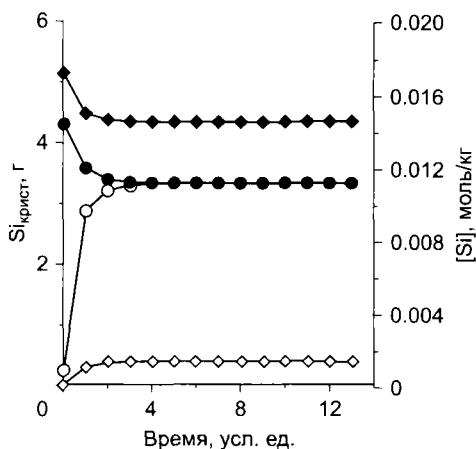


Рис. 4.11. Моделирование перераспределения кварца между резервуарами в условиях выравнивания температур.

Условные обозн. см. на рис. 4.10.

лишь незначительная часть кристаллического кварца переносится в 1-й резервуар к тому моменту времени, когда двухрезервуарная система достигает термодинамического равновесия.

4.3.2. Перераспределение вещества в неизотермической колонке

Среди известных нам экспериментальных работ по исследованию перераспределения вещества в термодинамически несовместимых совокупностях минеральных систем лишь в немногих химические превращения и пространственный массоперенос изучаются с количественным контролем входных и выходных физико-химических параметров мегасистем [Зарайский и др., 1986; Vidale, 1969; Vidal, 1997]. Эксперимент О. Видала [Vidal, 1997] интересен в первую очередь тем, что на его основе может быть построена компактная термодинамическая модель, позволяющая продемонстрировать некоторые основные возможности моделирования динамических многорезервуарных систем [Чудненко и др., 1999]. О. Видал провел экспериментальные исследования процессов минералообразования в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ методом двойной ампулы ("tube-in-tube") в неизотермических условиях с фиксированным давлением 3 кбар. Небольшая золотая капсула (длина 2 см, диаметр 2.6 мм), пропускающая только водный раствор, помещалась с исходной смесью минералов в запаивную золотую ампулу (длина 15 см, диаметр 4 мм) с небольшим количеством дважды дистиллированной воды. Между двумя концами ампулы создавался стационарный градиент температуры и поддерживалось постоянное, внешне задаваемое давление. Длительность экспериментов составляла 63–152 дня.

Таблица 4.11

Стандартные термодинамические свойства компонентов водного раствора мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (25 °C, 1 бар)
и параметры модифицированного уравнения состояния НКФ [Helgeson et al., 1981; Shock et al., 1992]

Компонент водного раствора	$\Delta G_{f/298}^0$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{f/298}^0$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{кал}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$a_1 \cdot 10$, $\frac{\text{кал}\cdot\text{К}}{\text{бар}\cdot\text{моль}}$	$a_2 \cdot 10^{-2}$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	a_3 , $\frac{\text{кал}\cdot\text{К}}{\text{бар}\cdot\text{моль}}$	$a_4 \cdot 10^{-4}$, $\frac{\text{кал}\cdot\text{К}}{\text{моль}}$	c_1 , $\frac{\text{кал}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$c_2 \cdot 10^{-4}$, $\frac{\text{кал}\cdot\text{К}}{\text{моль}}$	$\omega \cdot 10^{-5}$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	Источ- ник
Al^{3+}	-166 543	-128 681	-80.80	-3.3400	-17.1100	14.9917	-2.0716	10.70	-8.06	2.8711	[1]
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	-166 468	-185 096	-46.82	0.2580	-9.6965	9.6000	-2.5767	38.00	-2.60	1.7666	[1]
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	-215 465	-241 825	-17.00	3.5000	-2.4600	6.3000	-2.8100	46.70	-1.50	0.8089	[1]
HAlO_2^0	-207 500	-230 730	-6.50	3.6808	1.2058	5.2761	-2.8288	39.00	2.50	0.3000	[1]
AlO_2^-	-198 700	-222 079	-7.00	3.7280	3.9800	-1.5170	-2.9435	19.10	-6.20	1.7595	[1]
SiO_2^0	-199 190	-209 775	18.00	1.9000	1.7000	20.0000	-2.7000	29.10	-51.20	0.1291	[2]
O_2^0	3954	-2900	26.09	5.7900	6.3500	3.2500	-3.0400	35.35	8.37	-0.3940	[2]
H_2^0	4236	-1000	13.80	5.1400	4.7800	3.8700	-2.9800	27.63	5.09	-0.2090	[2]
H^+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	[2]
OH^-	-37.595	-54.977	-2.56	1.2527	0.0738	1.8423	-2.7821	4.15	-10.34	1.7246	[2]

Примечание. [1] – [Pokrovskii, Helgeson, 1995]; [2] – [Johnson et al., 1992].

В качестве исходного материала бралась смесь парагонита, пиррофиллита и кварца в различных соотношениях. В итоге по длине капсулы образовывалась колонка с зонально расположенными минеральными парагенезисами из кварца, бейделлита $\text{Na}_{0.37}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ректорита $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_{2.67}\text{Si}_{3.33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, каолинита и аморфных продуктов, наличие которых связано с кинетическим торможением химических превращений и эффектом метастабильной “сверхрастворимости” кремнезема в гидротермальных условиях [Зарайский и др., 1986; Hemley et al., 1961]. В целом распределение минералов по неизотермической колонке О. Видала характеризует некоторое промежуточное состояние между начальными неравновесными условиями и условиями, близкими к стационарному неравновесному состоянию в конце эксперимента. Несмотря на незавершенность процесса, общая тенденция перераспределения вещества в неизотермических колонках мегасистемы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ установлена вполне определенно. В “холодных” концах колонок накапливается каолинит, бейделлит, ректорит и кварц, в “горячих” – парагонит, пиррофиллит и диаспор.

Рассмотрим физико-химическую модель динамической мегасистемы, имитирующей наиболее простой эксперимент О. Видала. Исходный минерал – пиррофиллит, т. е. неизотермическое перераспределение вещества рассматривается в рамках мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Список потенциально возможных в равновесии фаз и компонентов мегасистемы с входными термодинамическими данными представлен в табл. 4.11–4.13. В него

Таблица 4.12

Термодинамические свойства минералов мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
[Berman, 1988]

Минералы	ΔG_{f298}^0 , кал моль	ΔH_{f298}^0 , кал моль	S_{298}^0 , кал К·моль	V_{298}^0 , см ³ моль	Коэффициенты уравнений теплоемкостей			
					a	c·10 ⁻⁵	e·10 ⁻⁷	g·10 ⁻¹
Кварц, SiO_2	-204 658	-217 662	9.909	22.69	19.20	-8.48	11.75	-5.74
Пиррофиллит, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-125 811	-1 348 179	57.217	127.60	159.16	-11.90	15.82	-140.95
Диаспор, $\text{AlO}(\text{OH})$	-22 078	-238 857	8.439	17.76	34.23	-0.7722	1.54	-36.82
Каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$	-908 167	-984 782	48.684	99.52	125.05	-5.36	2.21	-105.8

Таблица 4.13

Коэффициенты уравнения зависимости молярного объема минералов
от температуры и давления [Berman, 1988]

Минерал	Коэффициенты уравнения $V = f(T, P)$			
	$V_1 \cdot 10^6$	$V_2 \cdot 10^{12}$	$V_3 \cdot 10^6$	$V_4 \cdot 10^{10}$
Кварц, SiO_2	-2.434	10.137	23.895	—
Пиррофиллит, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-1.354	—	12.637	381.66
Диаспор, $\text{AlO}(\text{OH})$	-0.599	—	29.718	—
Каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$	-1.2	—	32.0	—

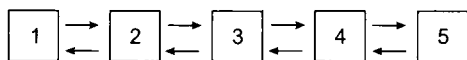


Рис. 4.12. Многорезервуарная модель мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$.

включены зависимые компоненты водного раствора и минералы: кварц, каолинит, пирофиллит и диаспор. В настоящем примере из списка потенциально возможных в равновесии фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ исключены метастабильные вещества, такие как аморфный кремнезем. Таким образом, мы будем рассматривать процесс перераспределения, в котором образуются только термодинамически равновесные минеральные фазы. Индивидуальные коэффициенты активности ионов рассчитывались по модифицированному уравнению Дебая–Хюккеля [Helgeson et al., 1981].

Динамическая мегасистема $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, имитирующая неизотермическое перераспределение вещества, составлена из пяти систем (резервуаров) по схеме “последовательность с возвратом” (рис. 4.12). В резервуарах поддерживаются постоянные температуры 440, 400, 360, 330, 300 °C. Давление во всех системах одинаково и равно 3 кбар. Примем, что нумерация систем идет по убыванию температуры: система 1 – 440 °C, система 2 – 400 °C и т. д. Перенос вещества между системами осуществляется одной группой подвижных фаз – водным раствором с макрокинетическими коэффициентами у всех потоков, равными 0.5.

Изучено шесть вариантов имитационной модели (табл. 4.14), которые различаются начальными соотношениями исходного состава пирофиллит–вода и алгоритмами перераспределения (см. разд. 2.2.2). Начальные условия имитации по первому и второму алгоритмам задавались таким образом, чтобы в нулевое время состав пяти систем мегасистемы был одинаков.

Независимо от того, по какому алгоритму производилось перераспределение вещества, и независимо от начального соотношения пирофиллит–вода за 50 усл. ед. времени (по первому алгоритму) или за 100 циклов (по второму алгоритму) распределение минералов в неизотермической колонке выходит на стационарный режим. Минеральные парагенезисы во всех шести вариантах совпадают, но количественные соотношения минералов в системах зависят от исходного состава (см. табл. 4.14). Чем больше масса воды, тем больше в “горячем” конце колонки образуется диаспора. В целом, так же как в эксперименте О. Видала [Vidal, 1997], на “холодном” конце колонки образуется ассоциация каолинит + кварц, а на “горячем” – пирофиллит + диаспор.

Количественные пропорции каолинита и кварца в пятой системе изменяются в зависимости от начальных содержаний пирофиллита и H_2O . Чем меньше воды, тем больше каолинита – 68.23 мас. % в первом варианте и 56.3 мас. % в пятом. И, наоборот, количество кварца увеличивается с увеличением H_2O в исходном составе: от 31.77 мас. % в первом варианте до 42.29 мас. % в шестом.

В самой “горячей” пятой системе исходные соотношения пирофиллит–вода оказывают более значительное влияние на минеральный состав в конечном стационарном состоянии: 99.99 мас. % пирофиллита и 0.01 мас. %

Таблица 4.14

Стационарный состав пяти резервуаров мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, рассчитанный с различными исходными соотношениями пиррофиллит–вода по первому и второму алгоритмам

Вариант	Фаза	Номер резервуара* и температура					Исходное соотношение Prl–H ₂ O	Алгоритм	Длительность процесса (усл. ед.)
		1	2	3	4	5			
		440 °C	400 °C	360 °C	330 °C	300 °C			
1	Prl	99.99	100	100	100	–	1:0.3427	2	100
	Dsp	0.01	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	68.23			
	Qtz	–	–	–	–	31.77			
	H ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04			
2	Prl	99.00	99.81	99.49	99.87	–	1:10	2	100
	Dsp	1.00	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	67.70			
	Qtz	–	0.19	0.51	0.13	32.30			
	H ₂ O	33.1	32.6	32.52	32.59	31.38			
3	Prl	93.73	98.95	99.49	99.87	–	1:55.51	2	100
	Dsp	6.27	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	65.32			
	Qtz	–	1.05	0.51	0.13	32.30			
	H ₂ O	75.72	73.24	72.87	73.28	71.57			
4	Prl	96.62	99.78	99.15	99.80	–	1:55.51	1	50
	Dsp	3.38	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	67.02			
	Qtz	–	0.22	0.85	0.20	32.98			
	H ₂ O	74.77	73.45	73.31	73.43	72.14			
5	Prl	21.72	95.72	88.37	96.89	–	1:555.1	2	50
	Dsp	78.28	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	56.30			
	Qtz	–	4.28	11.63	3.11	43.70			
	H ₂ O	98.62	96.38	96.08	96.41	95.62			
6	Prl	12.11	97.91	92.06	98.11	–	1:555.1	1	50
	Dsp	87.89	–	–	–	–			
	Kln	–	–	–	–	57.71			
	Qtz	–	2.09	7.94	1.89	42.29			
	H ₂ O	98.72	96.46	96.23	96.46	95.72			

Примечание. Prl – пиррофиллит, Dsp – диаспор, Kln – каолинит, Qtz – кварц.

* Содержание минералов дано в мас.% от суммарной массы всех твердых фаз системы, содержание H₂O – в мас.% от общей массы всей системы, включая твердые фазы.

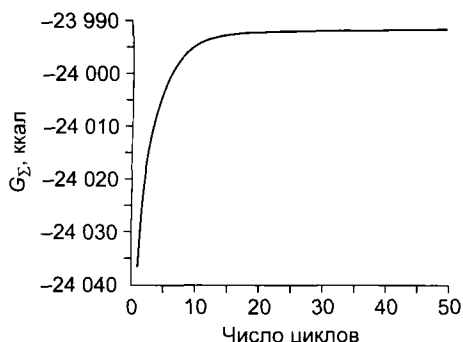


Рис. 4.13. Изменение суммарной энергии Гиббса (G_{Σ}) динамической мегасистемы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ на примере третьего варианта расчета.

диаспора в первом и 12.11 мас. % пирофиллита и 87.89 мас. % диаспора в шестом вариантах. Во втором, третьем и четвертом резервуарах образуется главным образом пирофиллит с небольшой примесью кварца. Во всех

вариантах выдерживается постоянное значение pH в резервуарах: 1–5 – pH = 4.6; 4.66; 4.72; 4.78; 4.85 соответственно.

Стационарный термический градиент приводит к стационарному неравновесному распределению вещества в резервуарах мегасистемы. Интересно проследить, каким образом дополнительный внешний источник энергии, поддерживающий постоянный перепад температур по длине колонки, влияет на изменение суммарной энергии Гиббса мегасистемы на ее пути к стационарному состоянию. Это изменение иллюстрируется графиком на рис. 4.13. Энергия Гиббса мегасистемы G_{Σ} (вариант 3) возрастает и через 50 циклов выходит на стационарный уровень.

В отличие от равновесных термодинамических моделей систем, в которых энергия Гиббса по мере приближения к равновесию понижается, в неравновесных стационарных мегасистемах G_{Σ} может возрастать относительно начального заданного состояния благодаря внешнему воздействию, в нашем случае – стационарному термическому градиенту в сопряженной совокупности систем.

4.3.3. Модели рудообразования

Построение количественной теории эндогенных флюидных систем является тем перспективным направлением, в рамках которого успешно трудятся многие отечественные и зарубежные исследователи [Шарапов, 1992, 2005; Борисов, Шваров, 1998; Гричук и др., 1998; Drummond, Ohmoto, 1985; Krupp, Seward, 1990]. Проблема чрезвычайно сложна, а природа гидротермальных систем слишком изменчива и разнообразна.

Невозможно создать одну “на все случаи” универсальную модель формирования и развития гидротермальных систем, но вполне можно разработать количественные схемы эволюции конечного числа базовых структурно-динамических типов флюидно-магматических систем с моделями тех процессов, которые управляют растворением, переносом и отложением рудных и петрогенных элементов. Таким образом, может быть построен ряд опорных моделей – несущий каркас теории эндогенных флюидных систем [Шарапов, 1992]. Применение композиционного подхода позволяет выделить в конкретных задачах гидротермального рудообразования стандартную часть, которую можно рассмотреть с помощью опорных моделей, уже готовых алгоритмов, вычислительных схем и программ, и нестандарт-

ную, связанную со спецификой данного геологического объекта, что позволит с помощью уже наработанных схем, алгоритмов и процедур реконструировать как общий характер, так и особенности эволюции конкретной гидротермальной системы.

Большое значение в осуществлении и развитии этого направления по праву принадлежит имитационному моделированию. Наряду с качественными геолого-геохимическими построениями, аналитическими и численными решениями задач тепло- и массопереноса, имитационное моделирование оказывается единственно пригодным средством исследования характерных особенностей гидротермальных систем в физико-химическом процессе их становления, развития и угасания.

В качестве объекта исследования выбран механизм концентрирования золота в рудных зонах эпитермальных Au–Ag месторождений Эвенской зоны Охотско-Чукотского вулканического пояса [Карпов и др., 2001a]. Золотосеребряные месторождения Эвенской вулканической зоны – составной части Охотско-Чукотского вулканического пояса, сформировались в условиях открытых вулканогенно-гидротермальных систем, в которых флюидопотоки из глубинных источников связаны с земной поверхностью [Синяков, 1987]. По классификации В.Н. Шарапова [1992], это вулканогенно-гидротермальные системы наземных областей активного вулканизма. По рудно-формационной принадлежности изученные месторождения относятся к жильному типу и характеризуются всеми геолого-минералогическими чертами близповерхностной эпитермальной убогосульфидной золотосеребряной формации [Петровская, 1973]. Структурно-геологическая позиция месторождений дана в работах [Белый, 1977; Терехов, 1979; Умитбаев, 1986]. Рудные тела и синрудные метасоматиты приурочены к системам разрывных нарушений, оперяющих глубинные разломы. Состав рудных тел: кварц, калиевый полевой шпат (адуляр), серицит, гидрослюда, карбонат, каолинит и рудные минералы. Наиболее распространенный из рудных минералов – пирит. Присутствуют аргентит, золото, электрум, сульфосоли серебра и другие рудные минералы. Околорудные метасоматиты тесно связаны с рудной зональностью и накладываются на регионально-пропилитизированные породы.

Выделяются три типа метасоматических колонок по пропилитизированным породам: кварц-адуляровая, кварц-серицитовая и кварц-гидрослюдистая. Последовательность минеральных зон во всех трех типах сходна. Фронтальная зона – околорудный пропилит, тыловые – кварцевая в кварц-серицитовой и в кварц-гидрослюдистой колонках, или кварц-полевошпатовая и полевошпатовая в кварц-адуляровом типе метасоматитов. Промежуточные зоны состоят из кварца, серицита, гидрослюды, пирита, хлорита, альбита и карбоната в различных соотношениях с увеличением на единицу в каждой последующей зоне (от тыловой к фронтальной) числа минералов в парагенезисе. Таким образом, строение метасоматических колонок свидетельствует о том, что их формирование происходило по инфильтрационному механизму взаимодействия “вода–порода” [Коржинский, 1957, 1982].

4.3.3.1. Формирование имитационной модели гидротермальной системы

Обобщенный образ гидротермальной рудообразующей системы, как правило, включает следующие составные части: магматическая камера или другой глубинный источник тепла и/или летучих; однонаправленный снизу вверх от глубинного источника поток летучих с давлением, близким к литостатическому; верхний, до земной поверхности, в различной степени дезинтегрированный и разуплотненный блок вмещающих пород, в котором циркулируют восходящие и нисходящие потоки инфильтрационных глубинных и метеорных вод под гидростатическим давлением; просекающие “насквозь” гидротермальную надстройку флюидоканалы от подрудных источников до поверхности, геологически фиксируемые в виде различных глубинных трещин, трещиноватых зон, проницаемость которых на порядок выше объемной проницаемости дезинтегрированного блока вмещающих пород. И хотя у разных исследователей этот образ претерпевает определенную трансформацию и несет индивидуальные черты, в которых отображается авторское видение геолого-геохимических особенностей конкретных типов изучаемых геологических объектов, в целом основные позиции обобщенной схемы формирования вулканогенно-гидротермальных месторождений остаются постоянными [Пальянова, Колонин, 2007; Бычков, Матвеева, 2008].

Представим систему вулканогенно-гидротермального рудообразования эпитеермальных золотосеребряных месторождений северо-востока Азии как многорезервуарную термодинамическую модель, состоящую из 12 резервуаров (рис. 4.14). Оценки температуры, давления и глубины согласованы с данными работ [Гуменюк, Гундобин, 1978; Кравцова и др., 2003].

Особенности химического и редко-элементного состава вмещающих зо-

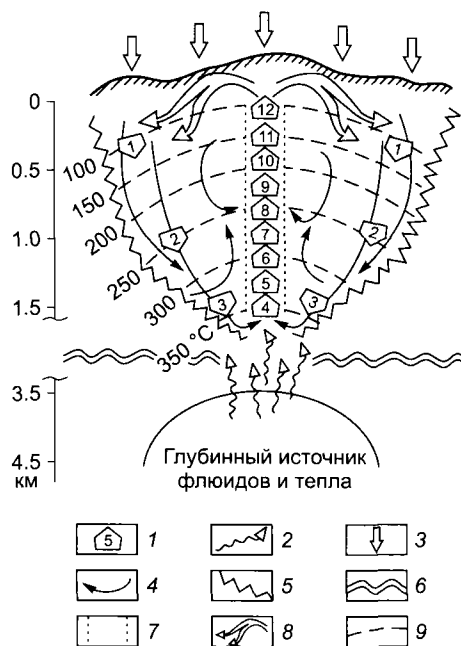


Рис. 4.14. Обобщенная схема многорезервуарной термодинамической модели вулканогенно-гидротермальной рудообразующей системы эпитеермальных золотосеребряных месторождений северо-востока Азии.

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.

лотосеребряное оруденение верхнемеловых эффузивных и сопряженных с рудоносными системами интрузивных пород изученной области, вопросы их потенциальной рудоносности подробно рассмотрены в работе [Захаров, Кравцова, 1996]. Средние химические составы этих магматических пород – андезитов, риодацитов и гранодиоритов, пересчитанные на мольные количества элементов в 1 кг породы, приведены в табл. 4.15.

Вертикальная протяженность гидротермальной системы принята равной 1.5 км, ширина 4 км, длина 4 км. Объем всего разуплотненного блока: $1.5 \times 4 \times 4 = 24 \text{ км}^3$, или $24 \cdot 10^9 \text{ м}^3$. Полагая плотность вмещающих пород 2.7 т/м^3 , получим массу всей гидротермальной постройки – $64 \cdot 10^9 \text{ т}$. Протяженность трещиноватой зоны на глубину 1.5 км, длина 4 км, ширина 0.02 км. Ее объем $12 \cdot 10^7 \text{ м}^3$ и масса $32.4 \cdot 10^7 \text{ т}$. Таким образом, трещиноватая зона занимает 0.5 % всего объема гидротермальной системы.

Таблица 4.15

**Средние составы пород рудоносных вулканотектонических структур
Центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса,
пересчитанные на мольные количества элементов в 1 кг породы**

Независимые компоненты	Андезиты ($n = 120$)	Риолиты, риодациты ($n = 106$)	Граниты, гранодиориты ($n = 50$)
K	0.386	0.8642	0.7664
Na	1.11	1.1248	1.174 52
Ca	1.159	0.2377	0.470 26
Mg	0.8088	0.0941	0.2662
Fe	1.0347	0.3317	0.5194
Al	3.424	2.7274	2.9778
Si	9.335	12.237	11.249 58
Au	$1.2 \cdot 10^{-8} (2.8 \cdot 10^{-8})^1$	$0.8 \cdot 10^{-8} (2.8 \cdot 10^{-8})^1$	$1.5 \cdot 10^{-8} (2.8 \cdot 10^{-8})^1$
Ag	$1.464 \cdot 10^{-6} (3.559 \cdot 10^{-6})^2$	$1.779 \cdot 10^{-6} (3.559 \cdot 10^{-6})^2$	$1.288 \cdot 10^{-6} (3.559 \cdot 10^{-6})^2$
S	0.0605	0.011 01	0.009 45
Cl	0.011 395 ³⁾	0.016 698 ⁴⁾	0.015 85 ⁵⁾
C	0.184	0.041 92	0.127 58
N	0.001 57 ⁶⁾	0.001 49 ⁶⁾	0.001 47 ⁶⁾
H	3.263	0.7207	2.179 448
O	29.6665	30.7216	31.137 62

Примечание. Использованы данные по химическому составу магматических пород рудоносных структур Центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса из работ [Захаров, Кравцова, 1995, 1996]; n – количество проб.

1) Максимальное среднее значение ($n = 20$) в гранитоидах Туромчинской вулканотектонической структуры.

2) Максимальное среднее значение ($n = 60$) в риолитах и риодацитах Омсукчанской вулканотектонической структуры.

3) Андезиты Омсукчанской структуры ($n = 40$).

4) Риолиты и риодациты Омсукчанской структуры ($n = 60$).

5) Гранитоиды Омсукчанской структуры ($n = 10$).

6) По А.П. Виноградову [Войткевич и др., 1970].

4.3.3.2. Поток глубинных флюидов

По результатам математического моделирования дегазации магматической камеры объемом примерно 50 км^3 , заполненной расплавом [Shinohara, Hedenquist, 1997] кислого состава в процессе его кристаллизации, скорость флюидного потока в конвективную стадию оценивается в $7 \cdot 10^5$ – $1.5 \cdot 10^6 \text{ т/год}$, что сопоставимо со скоростью пассивной разгрузки высокотемпературных летучих ($>700^\circ\text{C}$) в действующих вулканических системах единого вулканического пояса, обрамляющего Тихий океан [Hedenquist et al., 1994; Shinohara et al., 1995]. В работе [Shinohara, Hedenquist, 1997] выделяются две стадии дегазации глубинного источника. В первую, относительно короткую, стадию в магматической камере происходит конвективное перемешивание расплава, что сопровождается интенсивной дегазацией и выносом флюидов в зону приповерхностной циркуляции и разгрузки. Это стадия активной дегазации. После закристаллизации расплава более чем на 50 % интенсивность флюидного потока резко уменьшается. Поступление флюида в гидротермальную систему сокращается примерно в 5 раз. Это вторая, более продолжительная, стадия пассивной дегазации глубинного источника. В неконвективную стадию скорость разгрузки глубинного источника уменьшается до 500 т/сут ($2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$) и даже до 82.2 т/сут ($3 \cdot 10^4 \text{ т/год}$), что близко к дебиту низкотемпературных фумарольных источников в пассивно разгружающихся вулканических системах.

Примем, что массовый поток флюида из глубинного источника равен $5.2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$ в пересчете на чистую воду. Такой поток, согласно модели Х. Шихонары и Д.В. Хеденквиста [Shinohara, Hedenquist, 1997], может обеспечить всплывающий из глубины андезитовый интрузив объемом 100 км^3 со стартовым содержанием H_2O в 3.5 %. Если на истечение флюида расходуется 1 % H_2O , а 2.5 % H_2O остается в затвердевшей породе в связанном виде, то общее количество воды, высвобождающейся из интрузивного тела андезита, будет равно $2.7 \cdot 10^9 \text{ т}$. Такое количество может быть вынесено в гидротермальную систему потоком в $5.2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$.

В нашей модели продолжительность действия потока в $5.2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$ H_2O принята равной 2000 лет. Это время короткой стадии дегазации глубинного источника в модели Х. Шихонары и Д.В. Хеденквиста [Shinohara, Hedenquist, 1997]. Таким образом, общее количество H_2O , вынесенное из глубинного периферийного источника в короткую стадию через трещиноватый флюидоканал, составит $1.04 \cdot 10^9 \text{ т}$, что в 2.6 раза меньше потенциальной массы стока, который может обеспечить андезитовый астенолит объемом 100 км^3 , из которого эмигрирует 1 % H_2O в процессе его всплывания в подрудную зону золоторудных месторождений.

4.3.3.3. Поток метеорных вод

В условиях умеренно влажного климата с ежегодными осадками 1250 мм через 10 см^2 площади геотермального блока просачивается 0.125 л дождевой воды. Предполагается, что подземный инфильтрационный сток составляет 10 % потока метеорных вод. Тогда через сечение гидротермального блока, равное $4000 \times 4000 = 16\,000\,000 \text{ м}^2$, будет просачиваться вглубь по дезинтегрированным каналам $2 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, или $2 \cdot 10^6 \text{ т}$ мете-

орной воды в год. Это сопоставимо с оценкой потока инфильтрационных вод на геотермальную систему острова Сутсума Иводжима в пределах $(2-3.2) \cdot 10^6$ т/год, что составляет 10 % ежегодных осадков в $(25-40) \cdot 10^6$ т/год на площади примерно около 20 км^2 [Hedenquist et al., 1994].

4.3.3.4. Химический состав входных потоков

На гидротермальную систему воздействуют два внешних потока: восходящий – флюиды глубинного источника и нисходящий – инфильтрационные метеорные воды, проникающие до зоны перехода от гидростатического давления к литостатическому.

Чтобы определить вероятный состав восходящего потока, будем исходить из предположения, что глубинный флюид формируется в условиях термодинамического равновесия с вмещающими породами в закритической области. В табл. 4.16 приведены составы гидротермального флюида, образованные в результате взаимодействия “вода–андезит” и “вода–риолит” в условиях 600°C , 1000 бар и 400°C , 450 бар, т. е. ниже границы перехода на схеме рис. 4.14 от гидростатического давления к литостатическому.

В качестве исходных составов пород взяты данные табл. 4.15. Предположение о термодинамическом равновесии “вода–порода” в высокотемпературной области ($>300^\circ\text{C}$) подтверждается анализами горячих вод из пробуренных скважин в гидротермальной системе вулкана Баранского (остров Итуруп, Курильская гряда) [Таран и др., 1995]. В табл. 4.16 приведены также составы чистой дождевой воды, термодинамически равновесной с атмосферой (15°C , 1 бар), и гидротермального раствора, полученного в результате взаимодействия “дождевая вода–андезит” в проточной мегасистеме резервуаров 1–3 (см. рис. 4.14) после завершения 32-го цикла (см. ниже). Воду, насыщенную атмосферными газами, мы рассматриваем в качестве исходного инфильтрационного потока метеорного происхождения.

4.3.3.5. Базовая мультисистема

Число независимых компонентов, включая электрон, равно 16: $\text{K}-\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Fe}-\text{Al}-\text{Si}-\text{Au}-\text{Ag}-\text{S}-\text{Cl}-\text{C}-\text{N}-\text{H}-\text{O}-e$ (где e – электрон). Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 155 зависимых компонентов водного раствора, в том числе растворитель (H_2O), 14 газов и 35 минеральных фаз. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных баз термодинамических данных [Helgeson et al., 1978; Berman, Brown, 1985; Chase et al., 1985; Johnson et al., 1992; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997; Holland, Powell, 1998]. Параметры модифицированного уравнения состояния НКФ [Helgeson et al., 1981] зависимого компонента водного раствора HCl^0 взяты по [Tagirov, Zotov, 1995], а AuHS^0 вычислены по алгоритму [Sverjensky et al., 1997]. Термодинамические характеристики газов взяты из [Рид и др., 1982]. Индивидуальные характеристики активности ионов и нейтральных комплексов γ_i рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая–Хюккеля [Shock et al., 1992]. Коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому [Lee, Kesler, 1975] и двух-

**Мольные количества независимых компонентов во флюиде, полученном в результате установления
термодинамического равновесия в системе "порода-вода"**

Независимый компонент	1 кг андезита + 0.1 кг H ₂ O, 600 °C, 1000 бар	1 кг андезита + 0.01 кг H ₂ O, 600 °C, 1000 бар	1 кг риолита + 0.01 кг H ₂ O, 600 °C, 1000 бар	1 кг риолита + 0.02 кг H ₂ O, 600 °C, 1000 бар	1 кг риолита + 0.1 кг H ₂ O, 600 °C, 1000 бар	1 кг андезита + 0.026 90 кг H ₂ O, 400 °C, 450 бар	1 кг риолита + 0.032 21 кг H ₂ O, 400 °C, 450 бар	Неминерализованный дождь, 15 °C, 1 бар	Гидротермальный раствор метеорного происхождения, 350 °C, 405 бар
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K	2.865·10 ⁻²	1.064·10 ⁻¹	3.892·10 ⁻¹	2.164·10 ⁻¹	4.876·10 ⁻²	2.554·10 ⁻²	1.099·10 ⁻¹	—	1.193·10 ⁻³
Na	6.797·10 ⁻²	2.547·10 ⁻¹	9.057·10 ⁻¹	5.146·10 ⁻¹	1.160·10 ⁻¹	2.457·10 ⁻¹	4.129·10 ⁻¹	—	4.727·10 ⁻³
Ca	9.548·10 ⁻⁶	1.451·10 ⁻⁴	2.058·10 ⁻³	5.682·10 ⁻⁴	2.675·10 ⁻⁵	1.545·10 ⁻³	2.728·10 ⁻³	—	4.733·10 ⁻⁶
Mg	3.150·10 ⁻⁸	2.283·10 ⁻⁷	3.881·10 ⁻⁵	5.646·10 ⁻⁶	3.214·10 ⁻⁷	1.502·10 ⁻⁷	1.020·10 ⁻⁷	—	2.445·10 ⁻⁹
Fe	8.875·10 ⁻⁶	1.550·10 ⁻⁴	1.372·10 ⁻²	4.259·10 ⁻³	1.475·10 ⁻⁴	1.344·10 ⁻⁵	1.607·10 ⁻⁵	—	2.318·10 ⁻⁷
Al	2.555·10 ⁻³	2.305·10 ⁻³	2.400·10 ⁻³	2.494·10 ⁻³	2.632·10 ⁻³	9.394·10 ⁻⁵	1.204·10 ⁻⁴	—	7.299·10 ⁻⁵
Si	3.820·10 ⁻²	3.503·10 ⁻²	3.598·10 ⁻²	3.742·10 ⁻²	3.922·10 ⁻²	1.721·10 ⁻²	1.732·10 ⁻²	—	1.476·10 ⁻²
Au	1.278·10 ⁻⁶	4.893·10 ⁻⁶	1.227·10 ⁻⁵	3.581·10 ⁻⁶	2.647·10 ⁻⁷	3.495·10 ⁻⁷	1.619·10 ⁻⁶	—	<10 ⁻¹⁰
Ag	3.125·10 ⁻⁵	1.197·10 ⁻⁴	3.018·10 ⁻⁴	1.684·10 ⁻⁴	3.702·10 ⁻⁵	6.764·10 ⁻⁵	1.148·10 ⁻⁴	—	4.317·10 ⁻⁹
S	4.977·10 ⁻¹	1.684	8.747·10 ⁻¹	4.878·10 ⁻¹	1.074·10 ⁻¹	3.755·10 ⁻²	3.570·10 ⁻²	—	1.14·10 ⁻²
Cl	9.375·10 ⁻²	3.589·10 ⁻¹	1.327	7.398·10 ⁻¹	1.628·10 ⁻¹	2.740·10 ⁻¹	5.277·10 ⁻¹	—	<10 ⁻¹⁰
C	1.514	5.794	3.331	1.857	4.088·10 ⁻¹	2.003	1.324	1.598·10 ⁻⁵	1.01·10 ⁻²
N	1.292·10 ⁻²	4.945·10 ⁻²	1.184·10 ⁻¹	6.602·10 ⁻²	1.453·10 ⁻²	3.776·10 ⁻²	4.709·10 ⁻²	1.436·10 ⁻³	1.436·10 ⁻³
H	113.105	115.755	114.657	113.599	112.002	111.097	111.093	111.020	111.037
O	58.607	56.665	62.077	59.242	56.411	59.551	58.195	55.511	55.568
W/R	0.1372	0.0438	0.0159	0.026	0.107	0.044 26	0.0346	—	—
pH	7.48	7.21	6.41	6.59	6.94	6.25	6.384	5.63	7.24
Eh	-0.903	-0.856	-0.73	-0.76	-0.797	-0.473	-0.485	0.896	-0.5496
lg p(O ₂)	-19.75	-20.0	-20.2	-20.07	-19.4	-25.776	-25.595	—	-28.074
H ₂ O, %	12.06	4.2	1.57	2.54	9.6	4.47	3.35	—	—

параметрическому [Breedveld, Prausnitz, 1973] уравнениям состояния. Состав твердых растворов Au-Ag, карбоната, хлорита, амфибола (тремолит-актинолит), светлой слюды (мусковит-парагонит) и биотита (аннит-флогопит) рассчитывался по идеальной модели.

4.3.3.6. Управляющие параметры имитационной модели

Взаимодействие потоков и вмещающих пород гидротермальной системы можно изобразить совокупностью связанных систем-резервуаров (см. рис. 4.14). Метеорные осадки образуют нисходящий инфильтрационный поток. В приповерхностной зоне свободного водообмена этот поток смешивается с разгрузочным потоком глубинных растворов. Инфильтрационный поток последовательно сверху вниз проходит через три резервуара с номерами 1-3. Эти резервуары представляют разделенный на три равные части массив вмещающих пород гидротермальной постройки. Объем каждого резервуара $2 \cdot 10^9$ км³, масса $5.4 \cdot 10^9$ т. Таким образом, в модели взаимодействия инфильтрационных метеорных вод с вмещающими породами гидротермальной системы учитывается только *четвертая часть* всего разуплотненного блока. Иными словами, нисходящий поток метеорных вод захватывает не весь объем вмещающих пород. Инфильтрационные стоки локализуются по зонам с относительно повышенной проницаемостью, которые перемежаются с участками затрудненной проницаемости. Как указано выше, масса ежегодного инфильтрационного стока равна $2 \cdot 10^6$ т H₂O в год.

Разобьем продолжительность функционирования гидротермальной системы на 32 цикла (периода). Если общая продолжительность функционирования "гидротермального котла", включая короткую стадию активной дегазации плюс стадию пассивной дегазации, равна 12 000 лет, то один цикл будет включать 375 лет. Тогда масса входного (в 1-й резервуар) инфильтрационного потока будет равна $7.5 \cdot 10^8$ т H₂O за цикл. В табл. 4.17 приведены основные параметры резервуаров. Глубина, температура и давление определяются по центральной точке каждого резервуара и распро-

Таблица 4.17

Характеристики резервуаров

Номер резервуара	Глубина, км	T, °C	Давление, бар	Исходная масса пород, т
1	0.5	100	135	$5.4 \cdot 10^9$
2	1.0	250	270	$5.4 \cdot 10^9$
3	1.5	350	405	$5.4 \cdot 10^9$
4	1.5	350	261.4	$3.6 \cdot 10^7$
5	1.25	325	126.4	$3.6 \cdot 10^7$
6	1.2	300	121.0	$3.6 \cdot 10^7$
7	1.05	275	107.1	$3.6 \cdot 10^7$
8	0.9	250	94.4	$3.6 \cdot 10^7$
9	0.7	225	74.6	$3.6 \cdot 10^7$
10	0.5	200	54.6	$3.6 \cdot 10^7$
11	0.3	150	35.6	$3.6 \cdot 10^7$
12	0.1	100	11.6	$3.6 \cdot 10^7$

страняются на весь его объем. Заметим, что давление в резервуарах 1–3 превышает давление в проточном трещиноватом канале – резервуары 4–12 на одном срезе по глубине. Эта “заданная” избыточная разница моделирует условия в реальных системах “трещиноватая зона–вмещающие породы”, которые обеспечивают течение гидротермальных растворов по каналам, препятствуют нагнетанию эндогенного флюида из канала во вмещающие породы. Масса стока инфильтрационных вод за один цикл в резервуаре 1 равна $7.5 \cdot 10^8$ т.

Восходящий поток глубинных флюидов по трещиноватой зоне моделируется девятью резервуарами 4–12 (см. рис. 4.14). По ним в течение 2000 лет разгружается глубинный очаг со скоростью $5.2 \cdot 10^5$ т H_2O в год в пересчете на чистую воду. Ширина трещиноватого флюидоканала 20 м, длина 4000 м, протяженность на глубину 1500 м, объем $12 \cdot 10^7$ м³ и первоначальная масса $32.4 \cdot 10^7$ т. Плотность трещиноватого флюидоканала принята равной 2.7 т/м³.

Как видно из табл. 4.17, в заданной геобаротерме давление превышает давление насыщения воды. Начальная масса восходящего глубинного потока за один цикл равна $3.25 \cdot 10^7$ т/цикл. Весь период существования интенсивного глубинного потока в 2000 лет разбивается на 32 цикла, один цикл включает 62.5 года. Предполагается, что скорость фильтрации в трещиноватой зоне больше скорости нисходящей инфильтрации метеорных вод в массиве вмещающих пород. Если объем инфильтрационного стока метеорных вод за весь период существования гидротермальной системы (12 000 лет) принять равным $2.4 \cdot 10^{10}$ м³, а площадь сечения фильтрации во вмещающих породах 4 000 000 м² (1/4 часть всего сечения гидротермального блока), то скорость инфильтрационного потока составит около 0.5 м/год, или 187.5 м за 375-летний цикл.

4.3.3.7. Реализация модели

В результате моделирования попытаемся дать ответ на вопрос об основном источнике золота и механизмах его концентрирования в рудных зонах эпитермальных Au–Ag месторождений Эвенской зоны Охотско-Чукотского вулканического пояса. Динамическая модель мегасистемы гидротермальной постройки реализована по алгоритму последовательного взаимодействия резервуаров [Чудненко и др., 1999].

Рассмотрим несколько “предельных” сценариев возможного развития процессов растворения, переноса и отложения золота (в виде твердого раствора Au–Ag) в рамках тех допущений и ограничений, которые обозначены в приведенных выше данных: составе вмещающих пород; составе потоков, связывающих 12 резервуаров гидротермальной мегасистемы; размерах гидротермальной призмы; продолжительности существования и скоростях истечения, фильтрации и инфильтрации потоков водных растворов.

Первый сценарий. Подъем глубинного флюида, образованного в результате термодинамически равновесного взаимодействия “андезит–вода”: 400 °С, 450 бар. В дальнейшем изложении этот стартовый флюид будем называть флюид-6 (согласно порядковому номеру в табл. 4.16). Для сравнения в табл. 4.16 приведены также составы возможных исходных флюидов, формирующихся в подрудной зоне в условиях термодинамического

равновесия (600 °С, 1000 бар; 400 °С, 450 бар) с андезитом и риолитом с различным содержанием H_2O и, следовательно, с разным соотношением порода–вода (R/W). Данные табл. 4.16 весьма показательны. В подрудной зоне, в закритических условиях в интервалах 400–600 °С, 450–1000 бар, происходит существенное перераспределение золота и серебра из породы во флюидную фазу. По сравнению с породой содержание золота во флюиде увеличивается в 200–500 раз, серебра – в 100–200 раз. Основной зависимый компонент золота в растворе – гидросульфид $Au(HS)_2^-$. Хлоридные комплексы Au имеют подчиненное значение независимо от того, какие породы находятся в термодинамическом равновесии – андезит или риолит. Серебро переносится как хлоридными, так и гидросульфидными комплексами с преобладанием хлоридных в “риолитовых” флюидах. Исходное соотношение R/W флюида-6 равно 22.59, что соответствует содержанию H_2O андезита в 4.47 % (см. табл. 4.16). По [Файф и др., 1981], такой флюид считается образованным в “порододоминирующем” режиме взаимодействия “порода–вода”.

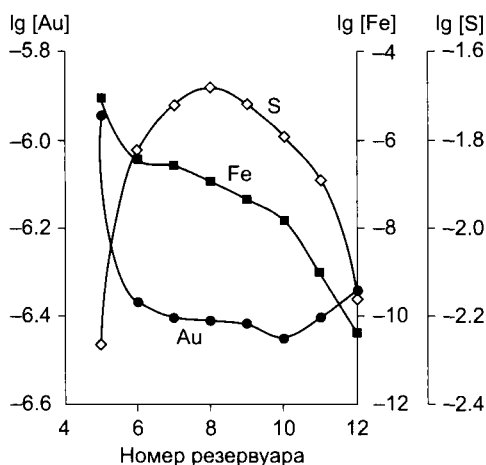
По первому сценарию моделируется восходящий поток флюида-6 через резервуары 4–6 *без взаимодействия* с вмещающей породой. Водный раствор и образующиеся газы переносятся по цепочке резервуаров как одна группа подвижных фаз. Модель по первому сценарию позволяет определить потенциальную возможность переноса и отложения Au из глубинного флюида только за счет последовательного понижения температуры и давления, которое в нашем случае по всему геотермобарометрическому маршруту остается выше давления насыщения H_2O . Такой сценарий возможен в реальных условиях, когда глубинный флюид поднимается снизу вверх по высокопроницаемым зонам с незначительным химическим взаимодействием с вмещающими породами. По-видимому, свободный проход флюида маловероятен на ранних, начальных стадиях существования гидротермальной мегасистемы, когда подсистема флюида и подсистема вмещающей породы термодинамически несовместимы. Но в дальнейшем флюидопоток приходит в состояние, близкое к термодинамическому равновесию с вмещающими породами, и первый сценарий – назовем его условно сценарием “трубы”, т. е. моделью свободного течения флюида по хорошо проницаемым проточным каналам – становится вполне возможным. Особенно в открытых трещинах в приповерхностных зонах.

Моделирование по первому сценарию показало, что в резервуарах 4–6 отложения золота не происходит. Основная масса Au высокопробного (более 95 %) осаждается в резервуаре 7, за 32 цикла 9.28 т. Небольшое количество накапливается в резервуарах 8–10 соответственно 0.08, 0.28 и 1.42 т. Характерная особенность первого сценария проявляется в том, что наибольшая концентрация золота минералогически привязана к зонам с большим содержанием светлых слюд (около 90 мас.%) с небольшой примесью сульфидов (пирита и аргентита) и кварца. В самых верхних резервуарах 11, 12 золото не осаждается. Здесь образуются “пустые” кварцевые жилы с небольшой примесью пирита и гидрослюды. В нижних резервуарах 4–6 золото также не осаждается. Здесь образуются “чистые” кварцевые жилы с незначительными примесями пирита и светлой слюды.

Если принять во внимание, что из глубинного источника выносятся ежегодно $5.2 \cdot 10^5$ т H_2O , то за 32 цикла (2000 лет) общий сток составит $1.04 \cdot 10^9$ т, т. е. через стволочный проточный канал (резервуары 4–12) с глубинным флюидом теоретически может быть вынесено 71.5 т золота. Эта оценка не является завышенной. К выводу о большой потенциальной емкости флюидов по золоту, образовавшихся в глубинных условиях в результате взаимодействия “порода–вода”, приходит ряд исследователей [Krupp, Seward, 1990; Gammons, Williams-Jones, 1997].

Таким образом, по первому сценарию простое осаждение Au из глубинного флюида, не взаимодействующего с вмещающими породами и проникающего из корневой зоны в зону рассеяния по маршруту *геобаротермы*, в которой сохраняется более высокое давление, чем давление насыщения H_2O , может привести к накоплению этого металла порядка 15 % от его количества, которое выносится потоком глубинного флюида.

Механизм осаждения золота по первому сценарию прост. Это перераспределение сульфидной серы водного раствора, в том числе сульфидной серы из основной формы существования Au в растворе – гидросульфидного комплекса $Au(HS)_2^-$. Одна часть сульфидной серы расходуется на образование сульфидов (пирит, аргентит), другая переходит в газовую фазу в виде H_2S и SO_2 . Концентрация гидросульфидного комплекса $Au(HS)_2^-$ уменьшается, и золото выпадает в виде твердого раствора Au–Ag, в котором более 70 % этого металла. Таким образом, осаждение золота управляется процессом перераспределения сульфидной серы в твердую и газовую фазы, что приводит к некоторому повышению Eh и понижению pH водного раствора. Распределение Eh и pH по резервуарам после завершения 32-го цикла характеризуется следующими цифрами: 4 – 0.32, 5.3 (здесь и далее первая цифра – номер резервуара, второе значение – Eh, третье – pH); 5 – 0.24, 5.1; 6 – 0.25, 4.9; 7 – 0.2, 4.5; 8 – 0.18, 4.3; 9 – 0.15, 4.2; 10 – 0.13, 4.2; 11 – 0.08, 4.1; 12 – 0.06, 4.0. В верхних резервуарах, несмотря на повышение Eh, золото не осаждается. Здесь перераспределение сульфидной серы из водного раствора в твердую фазу (пирит) происходит в существенно меньшем количестве из-за *исчерпания железа* в предыду-



щих резервуарах и, несмотря на продолжающееся отделение сульфидной серы в газовую фазу, раствор становится недосыщенным относительно металлического Au, хо-

Рис. 4.15. Характер распределения молярностей Au, S, Fe после окончания 32-го цикла в модели подъема глубинного флюида по стволочному каналу без взаимодействия с вмещающими породами.

Маршрут восходящего потока проходит по геобаротерме с давлением больше давления насыщения воды.

тя его концентрация несколько повышается. Характер распределения Au, S, Fe, а также значений Eh и pH, в растворе после окончания 32-го цикла в модели восходящего течения глубинного флюида по стволловому каналопроводнику без взаимодействия с вмещающими породами представлен на рис. 4.15. Модель “трубы” важна в том отношении, что она объясняет образование “золотоносных” слюдититов (из светлых слюд: серицита и гидромусковита), отлагающихся в открытых трещинах и замещающих полевые шпаты, а также возможность “доставки” золота в виде гидросульфидных комплексов из глубинного источника к приповерхностной зоне растекания и разгрузки.

Второй сценарий. Модель дегазации. Глубинный флюид из корневой зоны стягивания гидротерм проникает по стволловой трещиноватой зоне в проточном режиме по *геобаротерме* без взаимодействия с *вмещающими породами*, но в интервале 100–200 °С в верхних резервуарах давление падает до давления насыщения H_2O , что приводит к выкипанию гидротермального раствора. Это – модель “кипения”.

В результате численных экспериментов установлено, что теоретически в условиях стационарной дегазации восходящего потока все золото (до 70 т) может осадиться в первом же (по ходу движения гидротермального раствора) резервуаре, в котором давление падает до давления насыщения H_2O . Минеральный состав твердых фаз – почти чистый кварц с высокопробным (>97 %) золотом. Поэтому можно утверждать, что если разгрузка гидротермального потока осуществляется по второму сценарию, то следует предполагать возникновение золотосодержащих кварцевых жил. Механизм осаждения золота по второму сценарию – перераспределение сульфидной серы из водного раствора в газовую фазу.

Третий сценарий. Модель смешения с метеорной водой. Эндогенный флюид движется вверх по *геобаротерме* и, начиная с резервуара 8, смешивается с метеорными водами, насыщенными кислородом атмосферы. В качестве метеорной воды взята дождевая вода, приведенная в состояние термодинамического равновесия (15 °С, 1 бар), состав которой дан в табл. 4.16. Смешение происходит без взаимодействия с вмещающими породами. В результате смешивания метеорных вод с глубинным флюидом происходит понижение pH, повышается Eh и выпадает металлическое золото. На рис. 4.16 показано общее его количество, осажденное после завершения 32-го цикла, в результате взаимодействия “метеорные воды (МВ) – глубинный флюид (ГФ)” в зависимости от отношения МВ/ГФ. В общую сумму входит золото, осажденное в резервуаре 7 по первому сценарию, – около 9 т. Смешение начи-

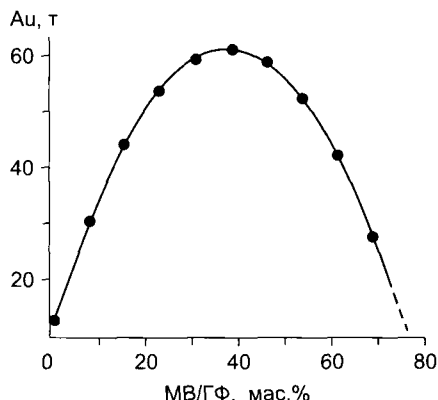


Рис. 4.16. Общая масса золота, осадившегося после завершения 32-го цикла в результате смешения метеорных вод (МВ) и глубинного флюида (ГФ).

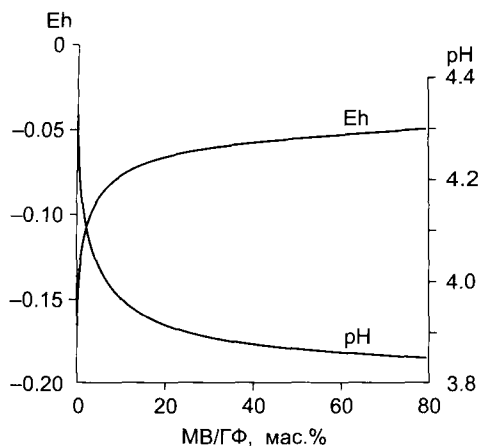


Рис. 4.17. Характер изменения pH и Eh в модели смешения.

Значения pH и Eh в резервуаре 8 после завершения 32-го цикла.

нается с 8-го резервуара. Характер изменения pH и Eh в этом резервуаре в зависимости от соотношения МВ/ГФ представлен на рис. 4.17.

Процесс смешения сопровождается повышением Eh и понижением pH. Но количество осажженного Au зависит от соотношения «метеорные воды — глубинный флюид». Опти-

мальные соотношения МВ/ГФ находятся в интервале 10:1–60:1. Если окислителя меньше, то эффект разбавления не оказывает существенного влияния на осаждение Au. И, наоборот, слишком большое разбавление приводит к тому, что смешанный раствор становится недосыщенным относительно самородного металла. Важно подчеркнуть, что разбавление препятствует газовыделению. Поэтому осаждение золота по третьему сценарию не связано с фракционированием сульфидной серы из раствора в газовую фазу. Здесь работает главным образом механизм окисления сульфидной (МВ/ГФ ≤ 1) серы в сульфатную и частично связывание серы из водного раствора в сульфиды. Пробность Au, образующегося по третьему сценарию, более 90 %. При этом, чем больше отношение МВ/ГФ, тем выше содержание чистого золота — до 96 % Au и 4 % Ag. Следует особо отметить, что по модели третьего сценария, когда МВ/ГФ ≥ 10 , золото *выпадает в виде одной фазы, без примеси других минеральных фаз — кварца и сульфидов*.

Четвертый сценарий. Модель взаимодействия глубинного флюида с вмещающими породами. Глубинный флюид, проходящий через стволовую трещиноватую зону по геобаротерме, взаимодействует с андезитом (см. табл. 4.15) по схеме простой последовательности с входом в резервуар 4 и выходом из последнего 12-го резервуара в зону разгрузки и растекания, т. е. нами принята модель сквозной проточной мегасистемы. Общий расход глубинного флюида за 32 цикла (2000 лет), как отмечалось выше, $1.04 \cdot 10^7$ т флюида в пересчете на чистую воду — растворитель. Масса трещиноватой зоны $3.28 \cdot 10^8$ т. Если за один цикл расход глубинного флюида равен $3.6 \cdot 10^7$ т, то начальное отношение $R_0/W_0 \approx 0.9$. Мы приводим эти цифры в качестве маркирующего ориентира, поскольку в модельных экспериментах задавались различные исходные отношения R_0/W_0 от 0.1 до 10. Такой диапазон имитирует возможное расширение или сжатие трещиноватого канала в пределах 2–200 м, если принять $W_0 = \text{const}$; или усиление–ослабление потока, когда $R_0 = \text{const}$. В процессе восходящего течения флюидов по трещиноватому каналу и его взаимодействия с вмещающими породами, по мере понижения температуры и давления, часть H_2O извлекается из породы, другая часть идет на образование водосодержащих ми-

Рис. 4.18. Количество золота, осажденно-го в трещиноватом канале в результате взаимодействия “глубинный флюид–андезит” в резервуарах 7–9 в зависимости от заданной величины R_0/W_0 .

нералов – светлых слюд (серицит, гидромусковит), биотита, хлорита, эидота и актинолита. Текущее значение R/W по резервуарам 4–12 будет изменяться по циклам. Численные эксперименты показали, что в каждой модели изначально заданное значение R_0/W_0 на протяжении всех 32 циклов в резервуарах 4–12 отклоняется в 1.5–3 раза в большую и реже (в 1.5 раза) в меньшую стороны. Эти колебания связаны с вы-

свобождением или поглощением воды в процессе образования безводных или водосодержащих минералов. На рис. 4.18 показана зависимость накопления Au в трещиноватой зоне после завершения 32-го цикла от величины R_0/W_0 в резервуарах 7–9. По мере уменьшения R_0/W_0 область его накопления сдвигается в верхние резервуары. В реальных условиях уменьшение R_0/W_0 может быть связано с увеличением интенсивности гидротермального потока в трещиноватом канале, что геологически обусловлено сужением флюидопроводника и/или просто увеличением дебита глубинного источника. Отлагающееся золото обладает высокой пробностью. Содержание Ag не превышает 10–20 мас.%. Характерная особенность четвертого сценария – накопление Ag в нижней части стволового канала (резервуар 5) в вариантах с начальным $R_0/W_0 \leq 1.5$.

Химический механизм осаждения золота – перераспределение сульфидной серы из комплекса $Au(HS)_2$ в новообразованные твердые фазы – пирит, пирротин, аргентит и, что особенно характерно, в газовую фазу с образованием H_2S . Наглядное представление о продвижении золоторудной серы снизу вверх дает рис. 4.19, на котором приведена динамика смеще-

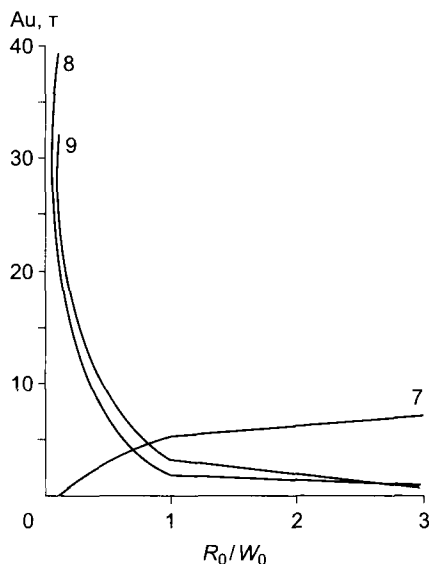
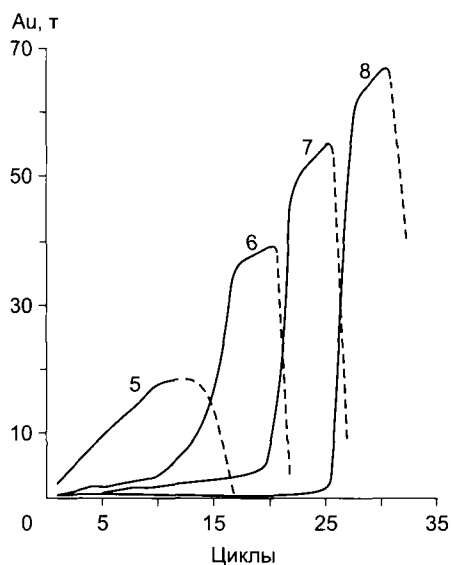


Рис. 4.19. Динамика продвижения золоторудной зоны сверху вниз в трещиноватом канале в результате взаимодействия “глубинный флюид–андезит” по четвертому сценарию.

5–8 – номера резервуаров; $R_0/W_0 = 0.1$.

ния вверх границы максимального высаживания Au по циклам в резервуарах 5–8 с $R_0/W_0 = 0.1$. Отношение R_0/W_0 оказывает влияние и на характер изменения pH в резервуарах стволового канала. Если $R_0/W_0 < 3$, то pH в направлении снизу вверх уменьшается, хотя в целом среда находится в близонейтральном интервале: $5.7 \leq \text{pH} \leq 6.1$. В моделях с $R_0/W_0 = 3\text{--}10$ величина pH снизу вверх увеличивается с 6 до 8.

Парагенезисы, образовавшиеся в результате взаимодействия эндогенного флюида-6 с андезитом, включают минералы следующего перечня: кварц – светлая слюда (серицит, гидромусковит) – полевые шпаты (альбит, калиевый полевой шпат) – биотит – хлорит – карбонат – пирит – магнетит – графит – аргентит – золото (твердый раствор Au–Ag). В зависимости от глубинности (номера резервуара) и величины R/W этот список в конкретных модельных парагенезисах реализуется в сокращенном виде. Магнетит и хлорит неустойчивы в приповерхностной зоне трещиноватого канала (резервуары 8–12) независимо от величины R/W . С уменьшением pH и $R_0/W_0 \leq 1$ происходит разложение альбита с образованием светлой слюды и кварца, количество которых постепенно увеличивается снизу вверх. В моделях с $R_0/W_0 = 0.1$ в резервуарах 10–12 начинает отлагаться графит. Биотит образуется только в нижней зоне, в резервуарах 4–7 в моделях с $R_0/W_0 \geq 1$. В целом теоретическая зональность с учетом неизбежных упрощений и допущений достаточно хорошо согласуется с околорудной метасоматической зональностью в андезитах, установленной полевыми работами в Эвенском рудном районе северо-востока России [Кравцова и др., 2003].

Следует отметить следующее обстоятельство. Моделирование метасоматоза “эндогенный флюид – андезит” показывает последовательное сокращение числа минералов снизу вверх в зависимости от степени взаимодействия “порода–вода”, т. е. величины R/W . Но это сокращение распространяется не более чем на 2–3 минерала в единой метасоматической колонке по направлению от фронтальной зоны к тыловой. В заданных условиях имитационных экспериментов не воспроизводится классическая схема инфильтрационной метасоматической колонки с закономерным уменьшением числа минералов от фронтальной зоны к тыловой, которое может состоять из одного-двух минералов, как, например, в моделях образования латеритных бокситов. Объяснение простое.

В нашем случае флюид-6, как термодинамически равновесная с андезитом фаза в корневой зоне стягивания глубинных гидротерм [Поспелов, 1962], проникая в трещиноватый стволовой канал, будет по отношению к вмещающей породе – андезиту находиться в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Поэтому небольшой перепад химических потенциалов независимых компонентов между флюидом и замещаемой породой будет сглажен образованием всего двух-трех многофазных промежуточных зон. Численные эксперименты с флюидом-2, полученным в условиях 600 °C и 1000 бар в результате взаимодействия “вода–андезит” с $R/W = 22.81$, показали, что минеральные парагенезисы метасоматита остаются практически такими же, как в модели с флюидом-6. Отмечено увеличение калиевого полевого шпата и появление графита, в высокотемпературных резервуарах 4–6 обычен эпидот и актинолит. После завершения

32-го цикла флюид в корневом резервуаре 4 характеризуется большей восстановленностью по сравнению с исходным флюидом-6.

Пятый сценарий. Инфильтрационная модель. Инфильтрация метеорных вод до “корневого” резервуара 4 и ее восходящее течение по стволловому каналу в зону разгрузки в режиме рассеяния, растекания и смешения с метеорными водами. В табл. 4.16 сопоставлены основные параметры, в том числе отношение R_0/W_0 , флюида-6 и гидротермального раствора, полученного в результате моделирования взаимодействия “дождевые воды–андезит” в совокупности резервуаров 1–3 (см. рис. 4.14) по алгоритму сквозной проточной мегасистемы. Один цикл составляет 375 лет.

В системах “вода–порода” в состоянии полного термодинамического равновесия состав раствора и минеральный парагенезис определяются общим составом двух взаимодействующих подсистем – воды и породы. Эта сумма, в свою очередь, зависит от соотношения вода–порода. Именно величина R/W определяет основные термодинамические характеристики системы: pH, Eh, содержания независимых компонентов в растворе, формы существования растворенных веществ, парциальное давление газовых компонентов и другие параметры. В многокомпонентных природных системах далеко не очевидная зависимость термодинамических характеристик от изменения температуры, давления и R/W подробно исследовалась в работе [Рыженко и др., 1996], мы не будем на ней останавливаться. Ограничимся лишь замечанием, что различие в составах эндогенного флюида-6 и гидротерм метеорного происхождения объясняется главным образом различием в соотношении R/W , а не температуры (450 и 400 °C) и давления (1000 и 450 бар). Но помимо этого фактора большое значение имеет предыстория эволюционного развития сквозной проточной мегасистемы. В частности, практически полное отсутствие хлора в гидротерме метеорного происхождения объясняется тем, что уже в первых циклах взаимодействия дождевой воды с андезитом хлор вымывается из инфильтрационных зон. Его концентрация в резервуаре 3 вначале повышается, а затем резко снижается. Последующие порции инфильтрационных вод будут взаимодействовать с ранее дехлорированной породой, и метеорные инфильтрационные гидротермы, стягивающиеся к 4-му корневому резервуару, будут практически лишены хлора. В нашей модели уже с 10-го цикла состав выходящих из резервуаров 1–3 растворов стабилизируется, так же как и минералогический состав метасоматически трансформированного андезита, превращенного в пропилит. Устойчивая ассоциация пропилита – кварц + светлые слюды (серицит, гидромусковит) + полевые шпаты + хлорит + карбонат + пирит. На нижнем горизонте (резервуар 3) в ассоциацию входят эпидот, актинолит и магнетит. Это характерные парагенезисы фронтальной зоны эпидотовых пропилитов, формирующихся в условиях регионального гидротермального метаморфизма в интервале 100–350 °C.

Отличительная термодинамическая особенность таких пропилитов – многофазность. Каждому независимому компоненту системы соответствует минеральная фаза, т. е. число минеральных фаз приближается к числу независимых компонентов, что было отмечено в работе [Гуменюк, Гундобин, 1978]. Таким образом, инфильтрационные колонки, подводящие к

4-му резервуару, уже через несколько циклов приходят в состояние, близкое к термодинамическому равновесию с нисходящим потоком инфильтрационных вод, состав которых остается практически неизменным в течение всего периода существования гидротермальной системы. Пятый сценарий не приводит к образованию золото- и серебросодержащих растворов. В конце 32-го цикла гидротермальный раствор метеорного происхождения содержит менее 10^{-10} моль Au в 1 кг H_2O , а концентрация Ag равна $4.3 \cdot 10^{-9}$ моль/кг (см. табл. 4.16). Подъем такого раствора по цепочке резервуаров 4–12 по моделям 1-го сценария (модель “трубы”) или по моделям кипения и смешения не обеспечивает накопление Au и Ag в рудных зонах и жилах. Но этот вывод относится к той конкретной модели, которая была изучена в настоящей работе. Более определенные и более общие выводы можно будет сделать только на основе анализа совокупности моделей с набором тех вариантов сценариев, которые бы отвечали на вопросы, оставшиеся за рамками данной модели. Необходимо проанализировать процессы, связанные с флюидами, образующимися в результате взаимодействия “гранодиорит–вода, риолит–вода, лейкогранит–вода”, а также комбинированные сценарии, опираясь на конкретные геолого-геохимические материалы по месторождениям различного типа. Необходимо иметь в виду, что “пустые” инфильтрационные растворы могут иметь решающее значение в процессах ремобилизации, перераспределения и обогащения золото- и серебросодержащих зон, сформированных эндогенными флюидами на ранних этапах становления гидротермальных месторождений.

4.3.3.8. Основные выводы

С помощью имитационных экспериментов были изучены вероятные и наиболее простые сценарии прохождения флюидов по проницаемым зонам и каналам в гидротермальной системе. Моделировались идеализированные предельные варианты физико-химического взаимодействия в многорезервуарной динамической мегасистеме: “потоки гидротермальных растворов – вмещающие породы”. Хотя каждый сценарий рассматривается в чистом виде, отдельно от других, все они имеют существенное значение с позиции поиска ответа на вопросы, поставленные в разд. 4.3.3: что является источником Au при формировании эпitherмальных вулканогенных Au–Ag месторождений и каким образом происходит его накопление в рудных зонах.

Глубинный андезитовый астенолит объемом 50–100 км³ с первоначальным содержанием H_2O в 3.5 %, всплывающий в верхние горизонты рудоносных структур Охотско-Чукотского вулканического пояса (3–6 км от поверхности), может обеспечить зарождение и развитие гидротермальной постройки протяженностью 1.5 км по глубине в надочаговой призме дезинтеграции, дробления и трещиноватости во вмещающих породах. Теряя в процессе всплывания 1 % воды, астенолит формирует поток флюидов, восходящий по проницаемым каналам от корневой зоны стягивания гидротерм в приповерхностную зону их растекания и разгрузки. Потенциальные ресурсы этого потока достаточны, чтобы в благоприятных геолого-геохимических условиях образовать месторождения Au с запасами 10–100 т.

Вместе с тем метеорные воды, инфильтрующиеся по андезитам к корневой зоне гидротермального блока и восходящие затем по трещинным

каналам к поверхности, не могут быть потенциальным источником Au эпitherмальных месторождений. Но “пустые” по Au гидротермы метеорного происхождения могут участвовать в процессах перераспределения и ремобилизации ранее осажженного Au с выносом его к поверхности на заключительном этапе функционирования гидротермальной системы, когда поток глубинных флюидов начинает иссякать.

Основной растворимой формой золота является гидросульфид $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Хлоридные комплексы имеют подчиненное значение, независимо от того, какая порода находится в равновесии – андезит или риолит. Серебро содержится как в виде хлоридов, так и гидросульфидов, но с преобладанием хлоридов в риолитовом флюиде.

4.4. Обратные задачи выпуклого программирования

4.4.1. Модели геотермобарометрии

Проиллюстрируем решение задачи геотермобарометрии как обратной физико-химической задачи выпуклого программирования (см. разд. 2.3.1) на конкретных численных примерах с помощью минимизации критерияльной функции $f(x_0^k)$ в (2.84).

4.4.1.1. Поиск P–T-параметров изолированных минералогических систем

В качестве объектов исследования были выбраны шесть образцов метаморфических пород гранулитовой фации Охотского метаморфического комплекса, для которых известны химические анализы пород, и имелась достаточно полная информация о фазовом, минеральном, минеральном составе системы [Авченко, Чудненко, 2005]. Образцы пород были представлены малокальциевыми гранат-ортопироксеновыми, гранат-кордиеритовыми, гранат-биотит-силлиманитовыми гнейсами, гнейсокварцитами и гранулитами, содержания компонентов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO в которых изменялись в широких пределах. Химический состав пород, пересчитанный на мольные количества независимых компонентов, приведен в табл. 4.18.

Таблица 4.18

Состав шести образцов метаморфических пород (моль)

Независимый компонент	Номер образца метаморфических пород					
	10	127	143	39	73	1159
Al	0.192 43	0.355 60	0.190 80	0.182 00	0.140 40	0.305 20
Fe	0.388 90	0.073 81	0.097 95	0.410 70	0.257 80	0.065 10
K	0.014 22	0.032 91	0.021 23	0.022 72	0.011 25	0.028 45
Na	0.026 14	0.060 66	0.008 07	0.023 88	0.001 61	0.079 05
Si	0.758 86	1.094 70	1.212 80	0.792 50	1.075 00	1.147 40
Ca	0.038 52	0.026 03	0.006 06	0.045 30	0.005 53	0.033 88
Mg	0.214 78	0.073 16	0.147 30	0.083 58	0.148 80	0.083 33
Mn	0.011 28	0.003 10	0.000 70	0.007 89	0.002 39	0.001 13
Ti	0.003 13	0.006 88	0.003 13	0.007 13	0.002 75	0.007 00
C	0.011 00	0.011 00	0.017 90	0.015 00	0.011 00	0.011 00
O	2.591 17	3.062 55	3.062 76	2.538 34	2.874 60	3.092 53
H	0.166 53	0.166 53	0.088 82	0.000 01	0.166 53	0.166 53

Таблица 4.19

Список зависимых компонентов потенциально возможных
в равновесии мультисистемы Al-Fe-K-Na-Si-Ca-Mg-Mn-Ti-C-O-H

Фаза	Наименование	Зависимый компонент	Источник
1	2	3	4
Газ		H ₂	[1]
		H ₂ O	[1]
		O ₂	[1]
		CO	[1]
		CO ₂	[1]
		CH ₄	[1]
Q	Кварц	SiO ₂	[2]
Pl	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	[2]
	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	[2]
Albite-kfs	Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	[2]
	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	[2]
OPyr	Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆	[2]
	Ферросилит	Fe ₂ Si ₂ O ₆	[2]
	Чермакит	MgAl ₂ SiO ₆	[2]
CPyr	Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	[2]
	Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	[2]
	Са-чермакит	CaAl ₂ SiO ₆	[2]
	Жадеит	NaAlSi ₂ O ₆	[2]
Garnet	Пироп	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[2]
	Альмандин	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[2]
	Спессартин	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[2]
	Гроссуляр	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[2]
	Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	[2]
Ol	Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	[2]
	Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	[2]
Biotite	Аннит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	[2]
	Истонит	KMg ₂ Al ₃ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	[2]
	Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	[2]
Mu	Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	[2]
Ep	Эпидот	Ca ₂ Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₂ (OH)	[2]
Zo	Цоизит	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	[2]
Cz	Клиноцоизит	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	[2]
And	Андалузит	Al ₂ SiO ₅	[2]
Ky	Кианит	Al ₂ SiO ₅	[2]
Sill	Силлиманит	Al ₂ SiO ₅	[2]

Окончание табл. 4.19

1	2	3	4
Crd	Mg-кордиерит	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	[2]
	Fe-кордиерит	$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$	[2]
	Mn-кордиерит	$Mn_2Al_4Si_5O_{18}$	[2]
Sph	Шпинель	$CaTiSiO_5$	[2]
Cor	Корунд	Al_2O_3	[2]
Ilm	Ильменит	$FeTiO_3$	[2]
Mt	Магнетит	Fe_3O_4	[2]
Hem	Гематит	Fe_2O_3	[2]
Ru	Рутил	TiO_2	[2]
Cc	Кальцит	$CaCO_3$	[2]
Dol	Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	[2]
Gph	Графит	C	[2]
Iron	Железо	Fe	[2]

Примечание. [1] – [Рид и др., 1982]; [2] – [Holland, Powell, 1998].

Термодинамическая модель представлена мультисистемой Al–Fe–K–Na–Si–Ca–Mg–Mn–Ti–C–O–H, содержащей в качестве возможных компонентов газовую фазу и минеральные фазы, как однокомпонентные, так и фазы твердых растворов (табл. 4.19).

Экспериментально определенные векторы мольных количеств зависимых компонентов шести образцов метаморфических пород (d_j , $j \in I_\alpha$, $\alpha \in \Phi$ в критериальном уравнении (2.84)) приведены в табл. 4.20.

Моделирование производилось на основе внутренне согласованной термодинамической базы [Holland, Powell, 1998] и с учетом моделей твердых растворов для минералов граната, ортопироксена, биотита, плагиоклаза, клинопироксена, кордиерита, амфибола, оливина и калинатрового полевого шпата. Термодинамика минеральных твердых растворов рассчитывалась по моделям Холланда и Пауэлла [Powell, Holland, 1993, 1999]. В расчетах использована упрощенная модель газового флюида с массовым отношением флюид/порода, равным 1:50, что отвечало условиям буферирования флюида породой.

Определение температуры и давления метаморфических пород гранулитовой фации минимизацией функции G на множестве $M(x_\theta^k)$ согласно критериальной функции $f(x_\theta^k)$ на примере образца 1159 иллюстрирует рис. 4.20. Поиск осуществлялся методом золотого сечения по координатам T и P . Рекогносцировочная локализация возможной P – T -области минимума функции $f(x_\theta^k)$ производилась по шести точкам каталога квази-D-оптимального плана второго порядка [Налимов, Голикова, 1976]. Видно, что в области поиска минимума функция $f(x_\theta^k)$ строго выпукла.

Вычислительная процедура поиска минимума двухпараметрической выпуклой функции по координатам золотым сечением подробно изложена в разд. 4.1. В табл. 4.21, 4.22 приведены выходные данные решений в расчетных точках.

Парагенезисы шести образцов метаморфических пород гранулитовой фации и содержание миналов в минералах (моль)

Номер образца	Парагенезис	Минальный состав	Мольное количество	Номер образца	Парагенезис	Минальный состав	Мольное количество
10	Q	SiO ₂	1.3300·10 ⁻²	127	Q	SiO ₂	6.4338·10 ⁻¹
	Pl	NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2.6139·10 ⁻² 1.8039·10 ⁻²		Pl	NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	6.0660·10 ⁻² 2.3774·10 ⁻²
	Albite	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈	1.0642·10 ⁻⁶ 1.3133·10 ⁻⁶		Albite-kfs	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈	8.0390·10 ⁻⁹ 3.5228·10 ⁻⁸
	Opyr	Mg ₂ Si ₂ O ₆ Fe ₂ Si ₂ O ₆ MgAl ₂ SiO ₆	8.0164·10 ⁻² 1.3068·10 ⁻¹ 5.0813·10 ⁻³		Garnet	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	5.2620·10 ⁻³ 1.2315·10 ⁻² 1.0333·10 ⁻³ 6.9642·10 ⁻⁴ 5.5717·10 ⁻⁵
	Garnet	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	8.0054·10 ⁻³ 3.4280·10 ⁻² 3.7600·10 ⁻³ 4.3547·10 ⁻³ 6.2417·10 ⁻⁴		Biotite	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ KMg ₂ Al ₃ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	9.9580·10 ⁻³ 1.1482·10 ⁻² 1.1470·10 ⁻²
	Biotite	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ KMg ₂ Al ₃ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	6.7763·10 ⁻³ 2.5148·10 ⁻³ 4.9278·10 ⁻³		Ky	Al ₂ SiO ₅	2.6453·10 ⁻⁸
	Ilm	FeTiO ₃	3.1300·10 ⁻³		Sill	Al ₂ SiO ₅	7.6453·10 ⁻²
					Ilm	FeTiO ₃	6.8800·10 ⁻³
143	Q	SiO ₂	8.8343·10 ⁻¹	39	Q	SiO ₂	3.0152·10 ⁻¹
	Pl	NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.0699·10 ⁻³ 3.6029·10 ⁻³		Pl	NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1.5474·10 ⁻⁷ 1.0470·10 ⁻⁷
	Albite-kfs	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈	6.4223·10 ⁻⁸ 1.4866·10 ⁻⁷		Albite-kfs	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈	2.2720·10 ⁻² 2.3880·10 ⁻²
	OPyr	Mg ₂ Si ₂ O ₆ Fe ₂ Si ₂ O ₆ MgAl ₂ SiO ₆	1.6285·10 ⁻² 9.3917·10 ⁻³ 2.0145·10 ⁻³		OPyr	Mg ₂ Si ₂ O ₆ Fe ₂ Si ₂ O ₆ MgAl ₂ SiO ₆	2.4682·10 ⁻² 3.7548·10 ⁻² 9.5578·10 ⁻⁴

73	Garnet	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.3818 \cdot 10^{-2}$	1159	Garnet	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.0205 \cdot 10^{-2}$
		$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.8287 \cdot 10^{-2}$			$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$4.6437 \cdot 10^{-2}$
		$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$2.2897 \cdot 10^{-4}$			$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$2.6300 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$6.6135 \cdot 10^{-4}$			$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$7.4722 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.1342 \cdot 10^{-4}$			$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$6.7464 \cdot 10^{-3}$
	Biotite	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$5.0035 \cdot 10^{-3}$		Ol	Fe_2SiO_4	$1.0639 \cdot 10^{-9}$
		$\text{KMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$6.8684 \cdot 10^{-3}$			Mg_2SiO_4	$2.1764 \cdot 10^{-11}$
		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$9.3581 \cdot 10^{-3}$		Ilm	FeTiO_3	$7.1300 \cdot 10^{-3}$
	Sill	Al_2SiO_5	$1.3961 \cdot 10^{-7}$		Mt	Fe_3O_4	$5.8557 \cdot 10^{-2}$
	Crd	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	$1.4659 \cdot 10^{-2}$				
		$\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	$2.9690 \cdot 10^{-3}$		Q	SiO_2	$6.6544 \cdot 10^{-1}$
		$\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	$6.5502 \cdot 10^{-6}$				
	Ilm	FeTiO_3	$3.1300 \cdot 10^{-3}$		Pl	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$7.7816 \cdot 10^{-2}$
	Gph	C	$4.6803 \cdot 10^{-6}$				
73	Q	SiO_2	$6.5036 \cdot 10^{-1}$	1159	Albite-kfs	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$3.2101 \cdot 10^{-2}$
	Albite-kfs	KAlSi_3O_8	$2.8713 \cdot 10^{-3}$			KAlSi_3O_8	$6.6306 \cdot 10^{-4}$
		$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$1.6100 \cdot 10^{-3}$		Albite-kfs	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$1.2338 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$4.4734 \cdot 10^{-2}$			$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$9.7883 \cdot 10^{-3}$
	Opyr	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$6.0430 \cdot 10^{-2}$		Garnet	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.2559 \cdot 10^{-2}$
		$\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$	$5.0728 \cdot 10^{-3}$			$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$3.7667 \cdot 10^{-4}$
						$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$5.3204 \cdot 10^{-4}$
	Garnet	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.3683 \cdot 10^{-2}$			$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$6.0851 \cdot 10^{-5}$
		$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$4.0960 \cdot 10^{-2}$			$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$6.7674 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$7.9667 \cdot 10^{-4}$			$\text{KMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$9.0934 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1.3004 \cdot 10^{-3}$			$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1.1926 \cdot 10^{-2}$
		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$2.8922 \cdot 10^{-4}$		Sill	Al_2SiO_5	$3.4400 \cdot 10^{-2}$
	Biotite	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$3.5768 \cdot 10^{-3}$		Ilm	FeTiO_3	$7.0000 \cdot 10^{-3}$
		$\text{KMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1.9569 \cdot 10^{-3}$				
		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2.8450 \cdot 10^{-3}$				
	Ilm	FeTiO_3	$2.7500 \cdot 10^{-3}$				

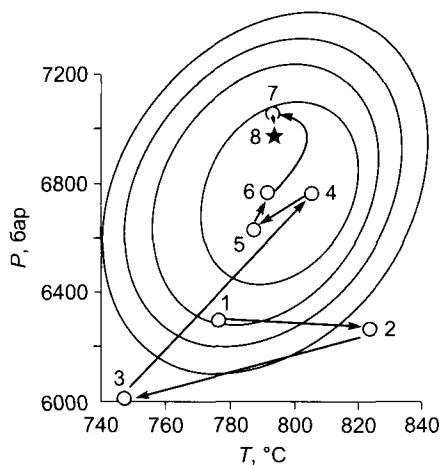


Рис. 4.20. Определение температуры и давления образования образца 1159 – поиск минимума функции $f(x_\theta^k)$ по координатным спуском золотым сечением.

Кружки – точки последовательного (1–7) поиска; звездочка – минимум. Изолинии характеризуют рекогносцировочную топографию $f(x_\theta^k)$ в априори заданной области D_θ^0 . Поверхность функции $f(x_\theta^k)$ получена ее аппроксимацией квадратичным полиномом по векторному параметру $\theta = (T, P)$ по шести точкам насыщенного D-оптимального плана.

Таблица 4.21

Расчетные значения фазового состава пород (г) в шести образцах метаморфических пород Охотского метаморфического комплекса гранулитовой фации

Парагенезис	Номер образца метаморфических пород					
	10	127	143	39	73	1159
Газ	1.7117	1.3557	1.1688	0.6602	1.5081	1.2065
Кварц	0.8354	38.6574	53.0795	18.1166	39.4484	40.0794
Плагиоклаз	11.7113	22.5197	3.1175	–	–	29.6558
Щелочной полевой шпат	–	–	–	12.5856	0.6459	0.0121
Ортопироксен	52.6437	–	6.1829	15.6263	25.6045	–
Гранат	24.7172	9.1048	15.1427	35.3278	26.8384	10.4054
Бiotит	6.5771	14.6925	9.3418	–	4.7848	12.5380
Силлиманит	–	12.3891	–	–	–	5.6251
Кордеирит	–	–	10.5061	–	–	–
Ильменит	0.4749	1.0439	0.4749	1.0818	0.4172	1.0621
Магнетит	–	–	–	13.5575	–	–
Графит	–	–	$1.42 \cdot 10^{-5}$	–	–	–

Таблица 4.22

Значения T, P , найденные решением шести обратных задач

Номер образца пород	Значения в точках минимума	
	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{бар}$
10	750.31	5803.69
127	699.68	6797.05
143	748.69	5493.58
39	709.69	6519.42
73	794.42	5764.00
1159	793.61	6987.55

4.4.1.2. Определение температуры и давления переслаивающихся отложений метаморфической толщи

Покажем возможности метода в полисистемной постановке, когда в качестве объекта исследования выступают переслаивающиеся отложения метаморфической толщи, представленные несколькими различными минеральными парагенезисами, и имеются геологические данные, что породы образовались при одних и тех же температуре и давлении. Множество таких экспериментальных точек рассматривается в обратной задаче как единый математический объект термодинамической модели, и необходимо минимизировать критериальную функцию $F(x_0^k)$ в (2.84).

Рассмотрим пример одного хорошо изученного обнажения метаморфических пород правобережья р. Гилуй, в котором наблюдается переслаивающаяся пачка вулканогенно-осадочных пород, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации. Данные породы относятся к иликанской серии станового метаморфического комплекса, слагающей одноименную структурно-фациальную зону в центральной части Джугджуро-Станового блока. Возраст метаморфизма в этом регионе по косвенным данным датируется в 1.9 млрд лет [Авченко и др., 2009].

Изученные образцы представлены амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми гнейсами, амфиболитами и гранатовыми амфиболитами (табл. 4.23). Мощность отдельных пластов, содержащих разные минеральные ассоциации, изменяется в пределах от метров до десятков сантиметров (рис. 4.21). Химические анализы пород, составы минеральных парагенезисов и составы минералов из пяти образцов приведены в табл. 4.23–4.25. Богатые кальцием амфиболиты и гранатовые амфиболиты представлены четырьмя разновидностями пород, а бедные кальцием породы – одним образцом гранат-биотитового гнейса (обр. ОГ-6-5) (см. табл. 4.23, 4.24). Задача формулировалась таким образом: найти вероятные оценки P , T в рассматриваемой неравновесной мегасистеме метаморфогенных минеральных

Таблица 4.23

Минеральные ассоциации в метаморфических породах из обнажения ОГ-6

Номер образца	Порода	Минеральные ассоциации	Вторичные минералы
ОГ-6	Гранатовый амфиболит	Gr + Hb + Pl + Q + Ilm	Очень немного Bi, есть Ap, Zr
ОГ-6-2	Амфиболит	Hb + Pl + Q + Ilm	Sph, Ap, Chl
ОГ-6-5	Биотитовый гнейс	Gr + Bi + Pl + Q + Ilm	Ap, Ot, поздний Kfs
ОГ-6-6	Гранат-биотитовый гнейс	Gr + Hb + Bi + Pl + Q + Ilm	Ap, Ot, Zr, поздний Kfs
ОГ-6-8	Гранатовый амфиболит	Gr + Hb + Pl + Q + Ilm	Ap, очень немного, вероятно, позднего Bi и Kfs, Chl, Py

Примечание. Gr – гранат, Hb – амфибол, Pl – плагиоклаз, Bi – биотит, Q – кварц, Ilm – ильменит, Ap – апатит, Zr – циркон, Sph – сфен, Chl – хлорит, Kfs – калиевый полевой шпат, Ot – ортит, Py – пирротин.

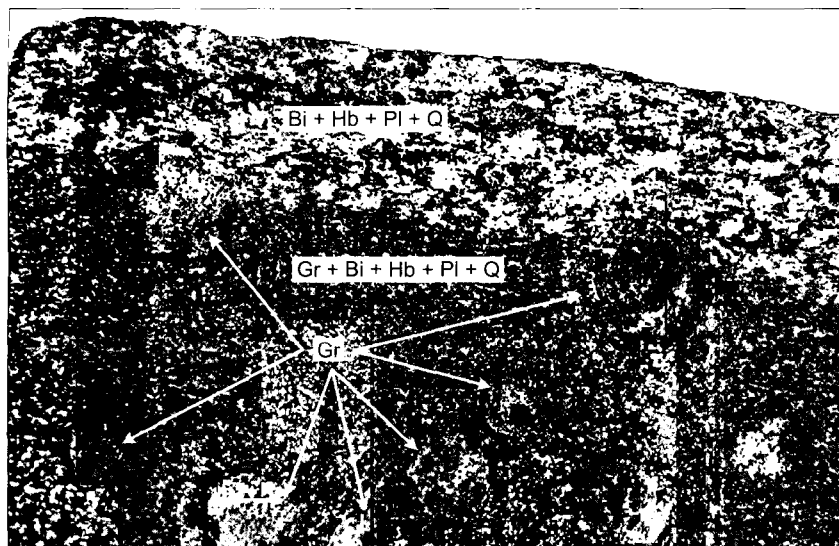


Рис. 4.21. Переслаивание гранатовых амфиболитов с биотит-амфиболовыми гнейсами в обнажении ОГ-6.

Обозначения минералов см. в примечании к табл. 4.23.

ассоциаций, сформированных при близких значениях P и T , если известны примерные мольные (объемные) количества минералов в каждом минеральном парагенезисе. На входе в задачу задавались химический состав пород из табл. 4.24, мольные количества минералов в каждой породе (без указания их химического состава) и выбирался диапазон P и T , в котором должен осуществляться поиск оптимальных значений P , T при условии их близких или одинаковых значений в каждой минеральной ассоциации.

Диапазон искомых параметров: 500–720 °C и 4000–8000 бар. Рассчитываемая термодинамическая система состояла из 61 компонента, составляющих

Таблица 4.24

**Химические составы метаморфических пород из обнажения ОГ-6
на правом берегу р. Гиллой**

Номер образ- ца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	п.п.п.*	P ₂ O ₅	Сум- ма
ОГ-6	51.81	0.67	15.00	9.08	2.10	0.00	8.48	8.99	1.72	0.61	0.88	0.35	0.19	99.88
ОГ-6-2	50.14	0.84	13.98	10.11	3.06	0.45	6.65	10.21	1.98	0.99	0.04	1.00	0.19	99.64
ОГ-6-5	61.08	0.91	17.25	6.25	0.57	0.10	2.85	2.82	3.33	2.53	–	0.77	1.33	99.79
ОГ-6-6	65.09	0.42	15.52	3.76	–	0.04	2.52	6.09	4.02	0.73	–	0.14	1.08	99.41
ОГ-6-8	50.69	0.89	15.62	10.17	2.37	0.16	6.88	9.03	1.91	0.54	–	0.15	1.57	99.98

Примечание. Анализы пород выполнены химиком-аналитиком Л.В. Недашковской в ДВГИ ДВО РАН.

* п.п.п. – потери при прокаливании.

Состав минералов и их кристаллохимические формулы из пород обнажения ОГ-6

Ком- понент	ОГ-6				ОГ-6-2				ОГ-6-5				ОГ-6-6				ОГ-6-8			
	Gr	Hb	Pl	Ilm	Pl-c	Pl-r	Hb	Sph	Gr-c	Gr-r	Bi	Pl	Gr	Hb	Pl	Bi	Gr	Hb	Pl	Bi
SiO ₂	37.44	43.30	56.86	—	55.47	57.66	42.98	30.59	37.23	37.81	35.49	60.67	36.65	43.49	57.36	37.13	38.68	43.16	56.82	36.98
TiO ₂	—	0.77	—	52.44	0.03	0.03	0.89	38.29	0	0	1.81	0	0.02	0.70	0	2.02	0.07	0.72	0	2.10
Al ₂ O ₃	21.26	14.42	26.96	—	28.1	26.16	13.10	1.40	21.82	21.19	18.93	24.56	21.16	15.61	27.05	17.24	21.75	15.34	27.12	17.78
FeO	28.77	15.05	—	46.58	0.24	0.31	17.37	0.43	31.90	31.46	18.76	0.07	30.23	15.45	0.14	15.77	28.09	15.25	0.09	16.15
MnO	2.18	—	—	1.37	0	0.01	0.29	—	3.63	4.65	0.10	0	2.27	0.14	0	0.02	1.70	0.19	0	0.03
MgO	5.95	11.29	—	—	0.001	0.04	8.74	—	3.55	2.91	10.15	0.01	4.81	9.88	0	13.15	5.18	9.95	0	13.86
CaO	4.35	10.55	9.71	—	9.81	8.24	11.60	28.19	2.07	2.07	0	6.28	4.82	10.58	8.20	0.01	5.01	10.65	8.62	0
Na ₂ O	—	1.54	6.28	—	6.22	7.20	1.33	—	0	0.01	0.31	7.99	0	1.55	7.08	0.30	0	1.55	6.80	0.37
K ₂ O	—	0.28	—	—	0.12	0.10	1.02	—	0	0.02	9.48	0.09	0	0.38	0.06	9.13	0	0.37	0.05	8.17
Сумма	99.95	97.19	99.82	100.4	100.0	99.79	97.35	98.91	100.2	100.2	95.11	99.68	99.96	97.80	99.91	94.75	100.5	97.18	99.49	95.45
Si	2.95	6.31	2.56	0	2.50	2.59	6.43	1.01	2.97	3.03	2.70	2.71	2.92	6.32	2.57	2.78	3.01	6.31	2.56	2.74
Ti	0	0.08	0	0.99	0	0	0.10	0.95	0	0	0.10	0	0	0.08	0	0.11	0	0.08	0	0.12
Al	1.98	2.48	1.43	0	1.49	1.38	2.31	0.05	2	2	1.70	1.29	1.97	2.67	1.43	1.52	2	2.64	1.44	1.55
Fe ²⁺	1.90	1.19	0	0.96	0	0	1.82	0	2.13	2.11	1.19	0	1.77	1.36	0	0.99	1.83	1.33	0	1
Fe ³⁺	0	0.65	0	0.02	0.01	0.01	0.35	0.01	0	0	0	0	0	0.52	0	0	0	0.54	0	0
Mn	0.14	0	0	0.03	0	0	0.04	0	0.24	0.31	0.01	0	0.15	0.02	0	0	0.11	0	0	0
Mg	0.70	2.45	0	0	0	0	1.95	0	0.42	0.35	1.15	0	0.57	2.14	0	1.47	0.60	2.17	0	1.53
Ca	0.37	1.65	0.47	0	0.47	0.40	1.86	0.99	0.18	0.18	0	0.30	0.41	1.65	0.39	0	0.42	1.70	0.42	0
Na	0	0.43	0.55	0	0.54	0.63	0.38	0	0	0	0.05	0.69	0	0.44	0.62	0	0	0.44	0.59	0.05
K	0	0.05	0	0	0.01	0.10	0.19	0	0	0	0.92	0.01	0	0.07	0	0.87	0	0.07	0	0.77

Примечание. Анализы минералов выполнены И.А. Александровым на микроанализаторе JEOL 8100 в лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН. Содержание Fe³⁺ в амфиболе рассчитывалось как среднее между максимальным и минимальным значениями [Leake et al., 1997]. Обозначения минералов см. в примечании к табл. 4.23; с – центр минерала, г – край минерала.

главные наблюдаемые или возможные минералы в метаморфических породах в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций: кварц, плагиоклаз, каликатровый полевой шпат, орто- и клинопироксен, гранат, кордиерит, биотит, оливин, амфибол, мусковит, ильменит, магнетит, гематит, самородное железо, корунд, графит, силлиманит, кианит, андалузит, эпидот, цоизит, клиноцоизит, рутил, шпинель, сфен, ставролит, кальцит, доломит.

Моделирование проводилось на основе внутренне согласованной термодинамической базы [Holland, Powell, 1998] и с учетом моделей твердых растворов для минералов главным образом по моделям Холланда и Пауэлла [Powell, Holland, 1993, 1999]. Флюид задавался простой газовой системой, состоящей из шести компонентов – H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , O_2 . При первом решении в задачу заводился “стандартный” флюид, состоящий из CO_2 , C и H_2O в количествах 0.001, 0.01, 0.004 моль на 100 г породы соответственно. Это приводило к формированию флюида по массовому отношению флюид/порода, равному примерно 1:30, что отвечало условиям буферирования флюида породой. Количества углерода и кислорода в последующих решениях несколько изменялись, чтобы получить на выходе решения минеральные ассоциации, максимально близкие к определенным в образцах пород. Два варианта решения приводятся в табл. 4.26, 4.27. Из них видно, что наблюдаемые минеральные ассоциации соответствуют расчетным, также близки между собой вычисленные и реальные железистости ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}$) сосуществующих минералов, номера плагиоклазов и известковистость ($\text{Ca}/\text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}$) граната. Отмечаются только две небольшие неточности в проведенном моделировании. Они состоят в появлении кианита (объемом <1 %) в обр. ОГ-6-5 и систематическом небольшом занижении известковистости граната (см. табл. 4.26). Эти неточности обусловлены имеющимся несовершенством моделей твердых растворов для роговой обманки и биотита.

Определенные в результате моделирования величины температуры и давления образования пяти переслаивающихся метаморфических пород равны $615(\pm 30)^\circ\text{C}$ и $5.5(\pm 1)$ кбар. Вычисленные P , T отвечают условиям амфиболитовой фации и довольно близки к значениям P , T , полученным по известным термобарометрам [Kohn, Spear, 1990; Bhattacharya et al., 1992]. В расчете температуры по Gr-Bi-термометру [Bhattacharya et al., 1992] с использованием модели твердого раствора граната [Hackler, Wood, 1989] получены значения в интервале $600\text{--}650^\circ\text{C}$ для всех образцов, а оценки давления по Gr-Hb-Pl-барометру [Kohn, Spear, 1990] различаются: для образца ОГ-6 – 5.8 кбар, для ОГ-6-6, ОГ-6-8 – 6.2–6.9 кбар. В задаче для всех образцов с достаточной достоверностью определяется окислительный потенциал, или величина фугитивности, кислорода. Она оказалась близка к величине фугитивности кислорода на буфере CCO (табл. 4.28), таким образом, наблюдаемые минеральные ассоциации значительно восстановлены. Заметим, что методом фазового соответствия в данных ассоциациях величину фугитивности кислорода определить нельзя. Вместе с тем отношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в богатых кальцием породах может изменяться в широких пределах и остается неопределенным (см. табл. 4.27, 4.28). Это

Таблица 4.26

Сопоставление наблюдаемых параметров состава минералов (X) в реальном парагенезисе с рассчитанными в моделях I, II

Номер образ-ца	X_{Fe}^{Gr}			X_{An}^{Pl}			X_{Ca}^{Gr}			X_{Fe}^{Hb}			X_{Fe}^{Bi}		
	Парагенезис	Модель		Парагенезис	Модель		Параге-незис	Модель		Параге-незис	Модель		Параге-незис	Модель	
		I	II		I	II		I	II		I	II		I	II
ОГ-6	0.73	0.71	0.73	0.46	0.48	0.49	0.12	0.07	0.07	0.33	0.33	0.31	—	—	—
ОГ-6-2	—	—	—	0.46–0.39	0.49	0.48	—	—	—	0.48	0.49	0.47	—	—	—
ОГ-6-5	0.83–0.86	0.83	—	0.31	0.31	—	0.06	0.05	—	—	—	—	0.51	0.51	—
ОГ-6-6	0.76	0.80	0.78	0.39	0.34	0.34	0.14	0.06	0.06	0.39	0.41	0.40	0.40	0.46	0.44
ОГ-6-8	0.75	0.76	0.76	0.42	0.49	0.51	0.14	0.09	0.09	0.38	0.40	0.35	0.39	—	—

Примечание. Модель I – содержание CO₂ во флюиде до 15 мас.%, модель II – до 60 мас.%.

Таблица 4.27

Сопоставление наблюдаемых объемов минералов (%) в минеральном парагенезисе с рассчитанными в моделях I, II

Номер образ-ца	Hb			Bi			Gr			Pl			Q			Ilm		
	Пара-генезис	Модель		Пара-генезис	Модель		Пара-генезис	Модель		Пара-генезис	Модель		Пара-генезис	Модель		Пара-генезис	Модель	
		I	II		I	II		I	II		I	II		I	II		I	II
ОГ-6	70	60.5	57	—	—	—	1.5	9	11	17.5	20	22	11	9.5	10	<1	1	1
ОГ-6-2	76	64	63	—	—	—	—	—	—	11	28	29	13	6	6	<1	2	2
ОГ-6-5	—	—	—	23	23	—	7	2	—	50	45	—	20	28	—	<1	1	—
ОГ-6-6	15	18	18	10	2	0.8	0.1	0.1	0.2	45	54	54	30	26	26	<1	0.5	0.5
ОГ-6-8	65	55	50	<2	—	—	5	10	12	15	26	30	13	8	7	<1	1	1

Таблица 4.28

Состав модельного флюида (мас.%) в моделях I и II

Номер образ-ца	CO ₂		CO		H ₂		CH ₄		H ₂ O		lg f(O ₂)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
ОГ-6	13	63	0.04	0.13	0.03	0.01	0.95	0.29	86	37	–19.7	–19.7
ОГ-6-2	12	64	—	0.01	—	—	—	—	88	36	–16.9	–17.6
ОГ-6-5	9	—	0.04	—	0.04	—	2.07	—	89	—	–20.0	—
ОГ-6-6	1	55	—	0.02	—	—	—	—	99	45	–18.5	–18.2
ОГ-6-8	13	62	0.04	0.13	0.03	0.01	0.74	0.31	86	37	–19.7	–19.7

происходит из-за относительно малой чувствительности рассматриваемых минеральных ассоциаций к изменению данного отношения. Однако всю мегасистему в целом удастся воссоздать только при существенно водном флюиде в образце ОГ-6-5.

Полученное соответствие между вычисленными методом минимизации свободной энергии и природными минеральными парагенезисами доказывает, что наблюдаемые минеральные ассоциации по составу и набору минералов близки к состоянию термодинамического равновесия. Этот факт, опирающийся на фундаментальный принцип локального равновесия, свидетельствует не только о достаточной надежности принятой модели, но и выполнении выдвинутого постулата о постоянстве P - T -условий в пределах обнажения.

С практической точки зрения, можно добиться значительного сужения исходной P - T -области за счет расчета устойчивости минеральных парагенезисов пород мегасистемы в координатах T и P (рис. 4.22). Граничные значения пересечения полученных полей устойчивости могут быть использованы в качестве скорректированных интервалов P - T -параметров при минимизации функции $F(x_0^k)$.

Предлагаемый метод является альтернативой расчета ряда задач определения P - T -параметров в каждой из пород с дальнейшим получением формальной "средневзвешенной" оценки, что приводит к суммированию всех ошибок определения P , T на каждом шаге моделирования. Точность

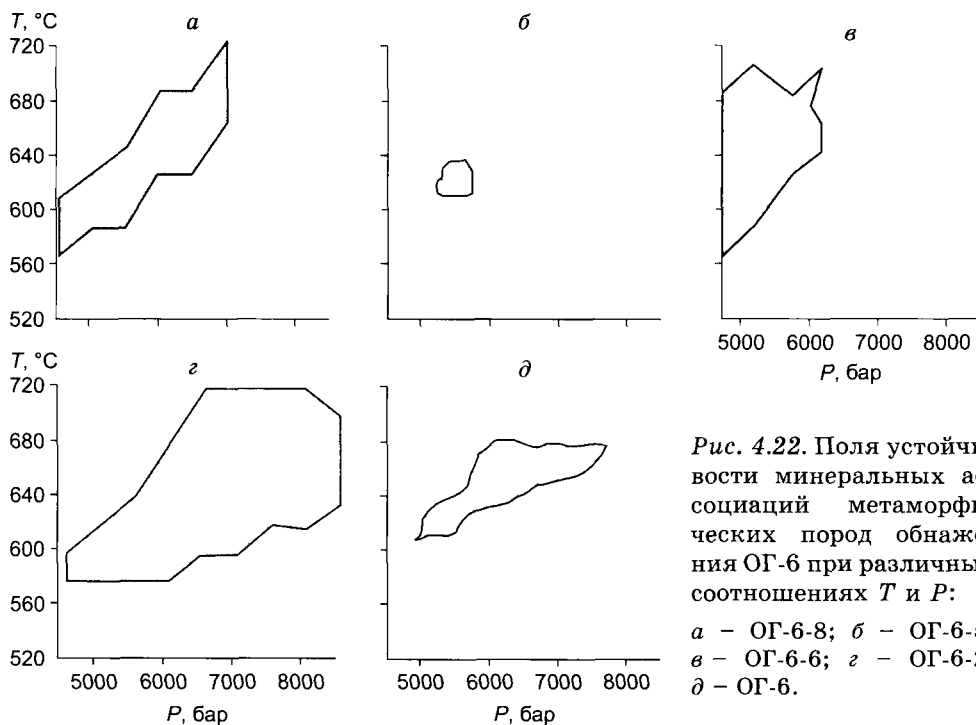


Рис. 4.22. Поля устойчивости минеральных ассоциаций метаморфических пород обнажения ОГ-6 при различных соотношениях T и P :

а – ОГ-6-8; б – ОГ-6-5;
в – ОГ-6-6; г – ОГ-6-2;
д – ОГ-6.

определения искомых параметров ограничивается только выполнением условия локального равновесия, полнотой минералогических и химико-аналитических данных, надежностью и согласованностью используемых моделей твердых растворов и термодинамических свойств конечных минералов, составляющих минералы метаморфических пород.

4.4.2. Согласование термодинамических свойств нитрат-иона

Недопустимая по величине систематическая ошибка в определении термодинамических функций нитрат-иона, начиная с работы Г. Левиса и М. Рэнделла [Lewis, Randall, 1923], “кочует” из одного термодинамического справочника в другой на протяжении достаточно длительного периода времени [Наумов и др., 1971; Woods, Garrels, 1987; Johnson et al., 1992]. Именно эта ошибка во многом затрудняет широкое использование метода минимизации в моделях химического равновесия типа “атмосфера–вода”. Возникает естественный вопрос: почему такое положение дел стало возможным? Объясняется это в первую очередь тем, что использование величин термодинамических потенциалов в расчете химических реакций подразумевает только согласованность значений функций компонентов, участвующих в реакции, и не позволяет оценить их согласованность и точность в мультисистеме в целом. Такую возможность предоставляет метод минимизации термодинамических потенциалов, реализованный в ПК “Селектор”, когда все компоненты мультисистемы связаны между собой через химические потенциалы независимых компонентов. Некорректно заданные значения термодинамических функций приводят к искажению всей модели и получению неверных результатов. Как отмечалось выше, это и является одним из достоинств метода минимизации. Но даже наличие явных нестыковок в моделях, содержащих компоненты азота, привело некоторых исследователей к мысли “обойти” возникшую проблему, прибегнуть к искусственным приемам, позволяющим построить адекватную модель без того, чтобы затронуть “священную корову”. Так, в модели морской воды Балтийского моря Д.А. Куликом [Kulik et al., 2000] наряду с обычным азотом (N) вводится дополнительный независимый компонент (НК) – нитрат (Nit), и таким образом автору удается избежать возникновения возможных коллизий в вычислениях. Однако подобные приемы, хотя и позволяют добиться нужных результатов, не дают ответа на вопрос: каковы же истинные значения термодинамических функций нитрат-иона, которые позволили бы включать все многообразие азотсодержащих компонентов в водную, газовую и твердые фазы любых моделей, не прибегая к различного рода уловкам и ухищрениям.

Такие расчеты нами были выполнены с использованием модели байкальской воды [Карпов и др., 1996]. Стабильное значение температуры и состава открытых вод оз. Байкал, имеющих крайне низкую минерализацию и очень малое количество биогенных и органических веществ [Вотинцев, 1961; Кожов, 1972; Тарасова, Мещерякова, 1992], позволяют использовать их как геохимический эталон термодинамической системы предельно разбавленного водного раствора электролита, находящегося в равновесии с атмосферой.

Таблица 4.29

Список компонентов системы $\text{Ar}-\text{C}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{K}-\text{Mg}-\text{N}-\text{Na}-\text{Ne}-\text{S}-\text{Si}-\text{H}-\text{O}-e$

Фаза	Зависимый компонент				
Водный раствор	Ar^0	CO_2^0	CO_3^{2-}	$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$	
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	Ca^{2+}	CaCl^+	CaCl_2^0	
	CaSO_4^0	Cl^-	HCO_3^-	HSO_4^-	
	HSiO_3^-	K^+	KCl^0	KHSO_4^0	
	KSO_4^-	$\text{Mg}(\text{CO}_3)^0$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$	Mg^{2+}	
	MgCl^+	N_2^0	NO_2^-	Na^+	
	NaCl^0	NaHSiO_3^0	Ne^0	SO_4^{2-}	
	SiO_2^0	NO_3^-	HNO_3^0	O_2	
	OH^-	H^+	H_2O		
Газ	Ar	N_2	Ne	CO_2	O_2
Кремнезем аморфный	SiO_2				
Кальцит	CaCO_3				

Произведем оценку стандартного изобарно-изотермического потенциала нитрат-иона $\Delta G_f^0(\text{NO}_3^-)$ по известному аналитическому содержанию нитрат-иона в воде оз. Байкал и химическим потенциалам образующих независимых компонентов (N, O, e). Решение этой задачи потребует построения простой физико-химической модели термодинамической системы атмосфера – вода оз. Байкал. Ограничимся 14 независимыми компонентами: Ar, C, Ca, Cl, K, Mg, N, Na, Ne, S, Si, H, O, e (где e – электрон). Компонентный состав модели представлен в табл. 4.29. Все термодинамические свойства газов, компонентов водного раствора и минералов взяты без каких-либо исправлений и корректировок из базы данных SPRONS92 [Johnson et al., 1992].

Был изучен набор термодинамических моделей, состоящий из модели “атмосфера” (модель A) и трех моделей (AB1, AB2, AB3) “атмосфера–байкальская вода” (табл. 4.30). Мультисистемы моделей AB1 и AB3 включали NO_3^- и HNO_3^0 с ΔG_f^0 из разных источников, а в модели AB2 эти ионы были исключены из списка потенциально возможных в равновесии зависимых компонентов.

Таблица 4.30

Термодинамические свойства нитрат-ионов в моделях “атмосфера–байкальская вода”

Модель	ΔG_f^0 , кал/моль		Источник
	NO_3^-	HNO_3^0	
AB1	-26 507	-24 730	[Johnson et al., 1992]
AB2	—	—	—
AB3	-10 402	-8452	[Карпов и др., 1996]

Таблица 4.31

**Составы и химические потенциалы независимых компонентов (НК)
рассмотренных термодинамических моделей**

Параметры	Моляльности НК в воде оз. Байкал и мольные количества НК в 1000 кг сухого воздуха				Химические потенциалы НК ($RT \cdot u_i$, кал/моль)			
	Модель				Модель			
	A	AB1	AB2	AB3	A	AB1	AB2	AB3
Ar	320.9	$2.038 \cdot 10^{-5}$	$2.004 \cdot 10^{-5}$	$2.004 \cdot 10^{-5}$	-1801	-1801	-1801	-1801
C	10.36	$1.925 \cdot 10^{-5}$	$1.119 \cdot 10^{-3}$	$1.118 \cdot 10^{-3}$	-97809	-97 809	-97 809	-97 809
Ca		$4.029 \cdot 10^{-4}$	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$4.02 \cdot 10^{-4}$		-191 833	-172 362	-172 364
Cl		$1.223 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$		-10 095	-19 551	-19 550
K		$2.405 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$		-100 281	-90 662	-90 662
Mg		$1.263 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$		-169 225	-149 792	-149 793
N	53 947.8	$2.527 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.512 \cdot 10^{-3}$	411	411	411	411
Na		$1.553 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$		-94 531	-84 934	-84 934
Ne	0.69	$1.068 \cdot 10^{-8}$	$1.065 \cdot 10^{-8}$	$1.065 \cdot 10^{-8}$	-5226	-5226	-5226	-5226
S		$5.753 \cdot 10^{-5}$	$5.74 \cdot 10^{-5}$	$5.74 \cdot 10^{-5}$		-130 407	-148 030	-148 029
Si		$4.61 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$		-204 332	-204 391	-204 391
H		$2.501 \cdot 10^{-1}$	$1.091 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$		-28 211	-28 209	-28 209
O	14 148.47	$7.547 \cdot 10^{-1}$	$4.47 \cdot 10^{-3}$	$4.47 \cdot 10^{-3}$	76	76	76	76
e		0	0	0		27 224	17 774	17 775
pH		0.78	8.23	8.23				
Eh, B		1.18	0.77	0.77				

В табл. 4.31 приведены составы моделей по независимым компонентам: мольные количества НК в 1000 кг сухого воздуха по Р. Хорну [1972] и моляльности НК воды оз. Байкал, равновесной с сухой атмосферой, $T = 4^\circ \text{C}$, $P = 1$ бар. Содержания Ca, Cl, K, Mg, Na, S, Si приняты по Фалкнеру [Falkner et al., 1991]. Количество моделей остальных независимых компонентов (Ar, C, N, Ne, O) получены как их равновесные содержания в системе: 1000 кг сухого воздуха + 1 кг H_2O + аналитически определенные количества Ca, Cl, K, Mg, Na, S, Si. Поскольку изучаемая система электронейтральна, значение e принимается равным нулю.

Вода озера Байкал рассматривается как система, открытая относительно атмосферы, Ar, C, N, Ne, O являются в данном случае вполне подвижными компонентами [Коржинский, 1957] и их химические потенциалы не зависят от их содержания в воде оз. Байкал. Взятые нами соотношение – 1000 кг воздуха и 1 кг воды – гарантирует установление такого равновесия, в котором, несмотря на перераспределение компонентов между воздухом и водным раствором, заданный состав воздуха остается практически неизменным. Другими словами, соотношение 1000 кг воздуха и 1 кг воды обеспечивает постоянство химических потенциалов независимых компонентов атмосферы. Таким образом, химические потенциалы независимых компонентов воздуха управляют их содержанием в водном растворе.

Расчет величин $\Delta G_f^0(\text{NO}_3^-)$ и $\Delta G_f^0(\text{HNO}_3^0)$ в модели AB3 проводился по следующей схеме. Вначале рассчитана $g_k(\text{NO}_3^-)$ по формуле (2.90). Химические потенциалы независимых компонентов, а также значения $x_{j_w} = 55.51$ и $X_w = 55.5131$ взяты из решения модели AB2, принято $\gamma_k = 1$. Затем в модель включен компонент NO_3^- и введено дополнительное ограничение на мольное количество этого компонента в водном растворе $x^0(\text{NO}_3^-) = 1.3 \cdot 10^{-6}$ моль, согласно данным [Тарасова, Мещерякова, 1992], принятое как среднее устойчивое содержание NO_3^- в воде оз. Байкал. В результате рассчитан коэффициент активности NO_3^- $\gamma_k = 0.96$, с учетом которого определено значение $g_{4\text{ }^\circ\text{C}}(\text{NO}_3^-) = -9649$ кал/моль. Далее полученное значение $g_{4\text{ }^\circ\text{C}}(\text{NO}_3^-)$ было пересчитано на $T = 25^\circ\text{C}$ по изменению $g(\text{NO}_3^-)$ в интервале $4-25^\circ\text{C}$: $\Delta G_f^0(\text{NO}_3^-) = g_{4\text{ }^\circ\text{C}}(\text{NO}_3^-) + [g_{25\text{ }^\circ\text{C}}(\text{NO}_3^-) - g_{4\text{ }^\circ\text{C}}(\text{NO}_3^-)] = -9649 + (-753) = -10\,402$ кал/моль. Приращение энергии Гиббса (выражение в квадратных скобках) было вычислено по $S_{25\text{ }^\circ\text{C}}^0$ и параметрам уравнения состояния НКФ иона NO_3^- в базе данных SPRONS92 [Johnson et al., 1992].

Величина $\Delta G_f^0(\text{HNO}_3^0)$ рассчитана по константам реакции диссоциации $\text{HNO}_3^0 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$: $\lg K = 1.43$, $\Delta G_T^0 = -1950$ кал/моль [Наумов и др., 1971] и величинам изобарно-изотермических потенциалов компонентов $\Delta G_f^0(\text{NO}_3^-) = -10\,402$ кал/моль и $\Delta G_f^0(\text{H}^+) = 0$. Полученное расчетное значение составляет $\Delta G_f^0(\text{HNO}_3^0) = -8452$ кал/моль.

Учитывая взаимосвязь между основными термодинамическими функциями (см. разд. 3.5.3) и используя стандартные значения энтропии $S_{25\text{ }^\circ\text{C}}^0$ компонентов NO_3^- и HNO_3^0 в базе данных SPRONS92 [Johnson et al., 1992], вычисляем стандартные значения энтальпии компонентов: $\Delta H_f^0(\text{NO}_3^-) = -28\,318$ кал/моль и $\Delta H_f^0(\text{HNO}_3^0) = -28\,764$ кал/моль.

Результаты проведенного исследования позволяют утверждать, что ΔG_f^0 и ΔH_f^0 компонентов NO_3^- и HNO_3^0 , приводимые в некоторых справочниках (например, SPRONS92 [Johnson et al., 1992]), имеют недопустимую по величине ошибку. Если использовать в расчетах химического равновесия неисправленные значения ΔG_f^0 компонентов NO_3^- и HNO_3^0 , то в решении (модель AB1) получаются совершенно нереальные значения $\text{pH} = 0.78$ (!) и содержания азота — 0.25 моль в 1 кг H_2O . Введение в мультисистему скорректированных значений $\Delta G_f^0(\text{NO}_3^-)$ и $\Delta G_f^0(\text{HNO}_3^0)$ (модель AB3) позволило построить достоверную модель байкальской воды. Необходимо отметить, что расчетные значения ΔG_f^0 и ΔH_f^0 соответствуют термодинамически равновесным моделям. При расчете метастабильных равновесий следует накладывать дополнительные ограничения на концентрацию NO_3^- и HNO_3^0 .

4.5. Решение задач в условиях неопределенности исходных данных

Как следует из общей схемы моделирования в пространстве неопределенности (см. рис. 2.9), предлагаемый нами подход обеспечивает возможность одновременной оценки и проверки правильности результатов вычислений и идентификации/улучшения входных параметров модели.

В общем случае оценка влияния основных параметров на результаты расчетов требует выполнения множества вычислительных экспериментов, на основе которых могут быть сделаны заслуживающие доверия геохимические заключения о природе моделируемых объектов. Среди этих параметров можно выделить следующие:

- величины погрешностей входных термодинамических параметров;
- число выбранных точек $n(Q)$;
- размерность пространства неопределенности;
- валовой химический состав (вектор b);
- объединение входных параметров в группы;
- отбор исследуемых входных значений G_{298}^0 ;
- экспериментальные ограничения по растворимости некоторых независимых компонентов;
- экспериментальные пределы концентраций зависимых компонентов в некоторых фазах и количество вещества в фазах системы;
- известные экспериментальные параметры изучаемой системы: pH, Eh, парциальные давления и т. д.

Появление в ходе сканирования пространства неопределенности нескольких фазовых групп служит дополнительным препятствием в анализе полученных результатов. Поэтому была использована процедура сужения некоторых входных интервалов неопределенности, чтобы отделить доминирующую фазовую группу (согласно одному из предлагаемых критериев, см. разд. 2.4.3) от других фазовых групп на частотном уровне, близком к 100 %. В большинстве случаев это достигалось за 2–3 вычислительных цикла (см. рис. 2.9).

Основные особенности нашего подхода продемонстрируем на примерах простых моделей двух систем: $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ (система 1) и $\text{Am}-\text{Na}-\text{Cl}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (система 2).

4.5.1. Неопределенность термодинамических параметров в системе $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{N}-\text{H}_2\text{O}$

Концепция моделирования и критерии принятия решения, приведенные в гл. 2, позволяют создавать, рассчитывать и анализировать термодинамические модели на качественно новом уровне в условиях, когда входная термодинамическая информация или некоторая ее часть не могут быть определены с достаточной степенью надежности либо существуют проблемы с согласованностью термодинамических данных, полученных из разных источников.

Система 1 является компактно обозримой моделью, с помощью которой представляется удобным продемонстрировать возможности и особенности предлагаемого подхода [Chudnenko et al., 2004]. Это связано главным образом с тем, что система $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ достаточно подробно изу-

чена экспериментально [Hummel et al., 2002] и может служить эталонным тестовым примером, включающим компоненты с достаточно хорошо согласованными входными термодинамическими параметрами. В то же время рассматриваемая система имеет и самостоятельное практическое значение, как исходная модель физико-химических процессов цементации горных пород [Kulik, Kersten, 2001].

Валовой состав системы 1 следующий: 1 кг H_2O , 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 10^4 – 10^{-7} кг “воздуха”. В 1 кг “воздуха” содержание С – 0.010 36 моль, N – 54.269 моль, O – 14.4847 моль. На рис. 4.23 показана зависимость pH, моляльности $[\text{C}]_{\text{AQ}}$, $[\text{Ca}]_{\text{AQ}}$ и $\lg f(\text{CO}_2)$ от количества “воздуха” в химическом составе системы в детерминированном случае.

Избыток кальцита и портландита удерживают закрытую систему 1 в термодинамически стабильном состоянии с $\text{pH} \approx 12.45 \pm 0.05$, суммарной растворимостью Ca – $[\text{Ca}_{\text{AQ}}] = (19 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ моль/кг [Berner, 1992], растворимостью С – $[\text{C}_{\text{AQ}}] \approx 10^{-5}$ моль/кг и фугитивностью углекислого газа $f(\text{CO}_2) \approx 10^{-13}$ бар. Открытие этой системы к атмосфере путем увеличения общего количества воздуха приведет к массопереносу CO_2 из газовой фазы в водную, что является одной из причин преобразования имеющегося в системе портландита в кальцит. Уменьшение pH происходит синхронно с уменьшением $[\text{Ca}_{\text{AQ}}]$, при этом значения $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{C}]_{\text{AQ}}$ и $f(\text{CO}_2)$ возрастают (до атмосферного $f(\text{CO}_2) = 10^{-3.5}$ бар). Если процесс увеличения массы “атмосферы” прервать на некоторой промежуточной ступени, можно добиться того, что совместно будут существовать кальцит и остаточное количество не преобразованного портландита.

Большинство вычислительных экспериментов в системе 1 проводилось с 1 кг воздуха. Фазовый состав модели в этих условиях представлен

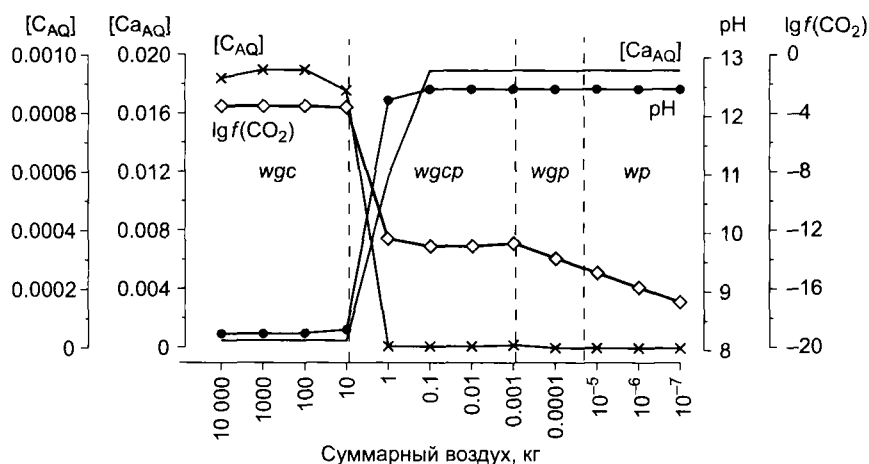


Рис. 4.23. Модель “воздух–водный раствор–кальцит–портландит” ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар).

$[\text{C}_{\text{AQ}}]$, $[\text{Ca}_{\text{AQ}}]$ – моляльность С и Са в водном растворе, моль/кг. Обозначение фаз: w – вода (водный раствор электролита), g – газ (воздух), c – кальцит, p – портландит.

системой “воздух–водный раствор–кальцит–портландит”. Введем условное обозначение фаз модели: вода (водный раствор электролита) – w , газ (воздух) – g , кальцит – c , портландит – p , тогда, например, расчетный парагенезис, включающий все четыре фазы, может быть кратко записан как $wgcp$.

В ряде проведенных вычислительных экспериментов термодинамические характеристики отдельных водных комплексов и минеральных фаз задавались не в детерминированном виде, а интервальными значениями их возможного изменения с учетом достаточно большой степени неопределенности (от 1 до 5 рК, или от 5.71 до 28.55 кДж/моль). Элементами задаваемого таким образом пространства неопределенности являлись либо каждый входной параметр отдельно, либо несколько таких параметров, объединенных в группы и изменяющихся одновременно в пределах группы (см. разд. 2.4). Другими словами, одна координата неопределенности включает одну группу, состоящую из одного или нескольких входных параметров. В наших компьютерных экспериментах рассматривалось несколько групп. Входные величины G_{298}^0 воды, водорода, газов и графита были зафиксированы и установлены равными их значениям в базах данных. Входные значения других компонентов были объединены в группы в различных вариантах: один компонент в группе и несколько компонентов в группе.

Ниже показано влияние некоторых параметров на выбор оптимальной фазовой группы (в данном случае “детерминированной” группы – $wgcp$) в анализе пространства неопределенности. Параметрами неопределенности выступали входные величины погрешностей, количество точек сканирования и размерность пространства неопределенности.

Зависимость количества полученных фазовых групп $n(\Phi_{gr})$ от неопределенности исходных значений G_{298}^0 в системе 1 (табл. 4.32, “согласованный” случай) показана на рис. 4.24. В этом примере размерность пространства неопределенности (14D) составляли 14 входных значений G_{298}^0 зависимых компонентов $\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, Ca^{2+} , CO_2^0 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_4^0 , N_2^0 , H_2^0 , O_2^0 , OH^- , кальцита и портландита. Значения изменялись независимо друг от друга в пределах заданной величины погрешности, установленной в семи сериях вычислений (0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 или 5 %). Каждая серия расчетов выполнялась четыре раза с различными вариантами точек сканирования $n(Q) = 53, 101, 157, 509$ (см. рис. 4.24, линии 1–4 соответственно).

В следующем примере (см. табл. 4.32, “несогласованный” случай) изучалось то же 14D-пространство неопределенности G_{298}^0 зависимых компонентов системы $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{N}-\text{H}_2\text{O}$. Суммарная информация по полученным решениям показана на рис. 4.25. Общее количество устойчивых фазовых групп, приведенное на этой диаграмме, было рассчитано как среднее значение по шести вариантам выборок с размерностями $n(Q)$, равными 53, 101, 251, 401, 601 и 1009 точек. Всего выполнено восемь серий расчетов. В пределах одной серии исходные значения G_{298}^0 всех компонентов, включенных в пространство неопределенности, были выбраны одинаковыми,

Таблица 4.32

Входные “детерминированные” значения G_{298}^0
для системы 1: “согласованный” и “несогласованный” случаи

Фаза	Зависимый компонент	G_{298}^0 , Дж/моль	
		“Согласованный” случай*	“Несогласованный” случай**
Водный раствор	$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$	-1 099 174	-1 107 747
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	-1 146 039	-1 137 558
	$\text{Ca}(\text{OH})^+$	-717 025	-716 594
	Ca^{2+}	-552 790	-547 928
	CO_2^0	-386 016	-386 480
	CO_3^{2-}	-527 983	-531 046
	HCO_3^-	-586 940	-588 233
	CH_4^0	-34 355	-34 330
	N_2^0	18 192	18 205
	H_2^0	17 728	17 636
	O_2^0	16 447	16 309
	OH^-	-157 272	-155 795
	H^+	0	0
	H_2O^0	-237 141	-237 141
Газ	CO_2	-394 392	-394 392
	CH_4	-50 660	-50 660
	H_2	0	0
	N_2	0	0
	O_2	0	0
Графит	C	0	0
Кальцит	CaCO_3	-1 129 178	-1 124 885
Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-897 012	-888 761

* [Hummel et al., 2002].

** Случайные равномерно распределенные ошибки в интервале 1 % от исходных значений G_{298}^0 .

но установлены различные относительные интервалы неопределенности, в которых эти значения могли изменяться, а именно 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 %. Входные “детерминированные” изобарно-изотермические потенциалы компонентов были получены с использованием искусственно выполненной рассогласованности значений G_{298}^0 из табл. 4.32.

В каждой из восьми расчетных серий частота появления устойчивой группы фаз (*wgcp*) рассчитывалась, основываясь, во-первых, на статистическом появлении среди всех 2416 выполненных вариантов расчетов

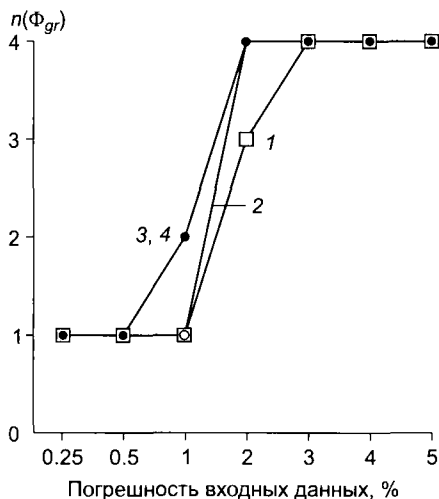


Рис. 4.24. Зависимость количества фазовых групп, полученных для системы 1, от ошибок исходных значений G_{298}^0 для различных вариантов точек сканирования:

1 – $n(Q) = 53$; 2 – $n(Q) = 101$; 3 – $n(Q) = 157$; 4 – $n(Q) = 509$.

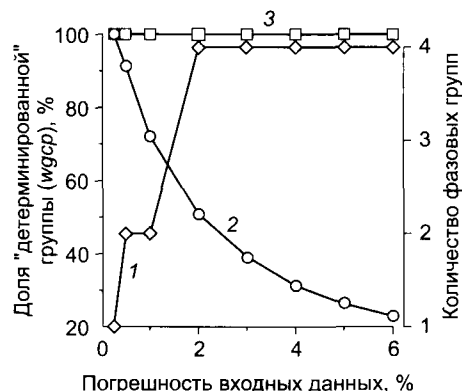


Рис. 4.25. Общее количество фазовых групп и доля «детерминированной» группы w_{gcp} в наборе решений в зависимости от относительных ошибок исходных значений G_{298}^0 .

1 – количество различных фазовых групп во всем наборе расчетных вариантов; 2 – доля (%) «детерминированной» фазовой группы (w_{gcp}) среди всех фазовых групп, оцененная с учетом статистической частоты появления; 3 – доля (%) «детерминированной» фазовой группы (w_{gcp}), полученная с использованием критерия Лапласа с 0.05 квантиль.

(53 + 101 + 251 + 401 + 601 + 1009 = 2416 точек), и, во-вторых, после выбора номера расчетного варианта с использованием критерия принятия решения Лапласа с 0.05 квантиль (см. разд. 2.4.3). Во втором случае для каждого $n(Q)$ выборки в пространстве неопределенности выбранная группа фаз была определена с использованием критерия Лапласа с 0.05 квантиль. Таким образом, число этих выбранных групп фаз равно шести, и процент «детерминированной» (w_{gcp}) группы определялся как частота встречаемости в этом множестве. Группа фаз с самой высокой частотой появления среди множества полученных вариантов решений была оценена как доминирующая.

Обобщенные результаты, приведенные на рис. 4.26, показывают, что без применения критериев теории принятия решений анализ пространства неопределенности становится затруднительным уже тогда, когда погрешности входных значений G_{298}^0 превышают 0.1 %. При погрешности, равной 1 % и выше, «детерминированная» группа фаз (w_{gcp}) оказывается не наиболее часто встречающейся. Напротив, методы принятия решений даже при большой неопределенности исходных значений G_{298}^0 позволяют четко определить в качестве доминирующей совокупность фаз w_{gcp} , известную нам как правильную в системе 1 в этих условиях. Поэтому становится

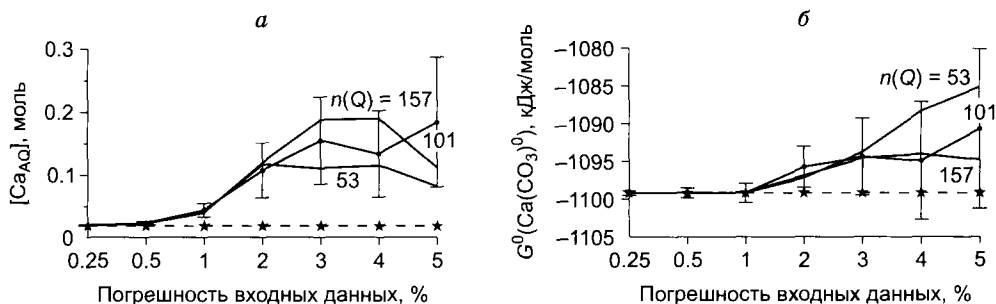


Рис. 4.26. Моляльность Са – $[Ca_{Aq}]$ (а) и значения G_{298}^0 иона $Ca(CO_3)^0$ (б) в зависимости от наведенных входных погрешностей (%) в 14D-пространстве неопределенности.

Сплошные линии – средние значения параметров в вариантах решений с фазовой группой *wgcp*; штриховая – “детерминированный” вариант решения; вертикальные отрезки – разброс решений, равный удвоенному среднеквадратичному отклонению среднего значения, $n(Q) = 101$. Звездочками обозначен выбор вариантов, произведенный с помощью критерия Лапласа.

ся очевидным, что даже если входные значения G_{298}^0 были сильно несогласованными, доминирующая стабильная группа фаз, выбранная квантилью критерия Лапласа (уравнение (3.25)), находится в хорошем согласии с априорно известной “детерминированной” группой фаз. Это качественно отличается от тех результатов, которые могут быть получены с использованием только стандартной статистической обработки множества полученных решений.

После идентификации доминирующей фазовой группы выбор наилучшего варианта должен производиться среди тех вариантов решений, которые содержат доминирующую группу фаз, выбранную в соответствии с заданным критерием. Применяя обычные статистические методы, мы можем также оценить полученные выходные параметры. Однако этот подход правомерен, если погрешности входных значений G_{298}^0 не превышают 0.25–0.5 % и доля доминирующей фазовой группы близка к 100 % во всех вариантах решений. Средние значения выходных параметров существенно зависят от числа фазовых групп в решениях и величин неопределенности входных значений G_{298}^0 (см. рис. 4.26). В этом примере рассматривалась система 1 (см. табл. 4.32, “согласованный” случай). 14D-пространство неопределенности было составлено из значений G_{298}^0 компонентов $Ca(CO_3)^0$, $Ca(HCO_3)^+$, $Ca(OH)^+$, Ca^{2+} , CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_4 , N_2 , H_2 , O_2 , OH^- , кальцита и портландита, изменяющихся независимо в интервалах неопределенности в семи сериях расчетов (0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 или 5 %). Выполнены расчеты с различным количеством сканирующих точек в пространстве неопределенности $n(Q) = 53, 101, 157$. На рис. 4.26 штриховой линией представлен “детерминированный” вариант решения. Сплошные линии – средние значения параметров, полученные по вариантам решений, в которых присутствовала правильная группа фаз “вода–газ–кальцит–портландит” (*wgcp*).

Несколько расчетов было произведено с большой искусственно заданной погрешностью входных значений $G_{298}^0 - 2\%$. Были выполнены различные тестовые прогоны, чтобы разработать методику, пригодную для уточнения последовательности входных значений G_{298}^0 . Первоначально данные задавались как недетерминированные “несогласованные” значения, т. е. только в виде интервалов, в которых содержатся неизвестные точные детерминированные значения. Большая часть тестовых расчетов проводилась для “несогласованного” случая системы 1 (см. табл. 4.32). Чтобы достигнуть лучшего соответствия между “несогласованными” и первоначально известными “согласованными” значениями G_{298}^0 , мы также применяли дополнительные средства усиления “анализа пространства неопределенности”, такие как группировки, фильтрование и квантили критерия Лапласа (см. разд. 2.4.4). Использование такого приема показало его высокую эффективность, и он может быть рекомендован в тех случаях, когда имеются достаточно обоснованные дополнительные источники экспериментальной или расчетной информации. Некоторые результаты выполненных испытаний представлены в табл. 4.33–4.35 и на рис. 4.27.

Таблица 4.33

Различие между расчетными и начальными “согласованными” значениями G_{298}^0 для системы 1

Компонент	$ G_{298}^0(\text{расч.}) - G_{298}^0(\text{соглас.}) , \%$				
	#1	#2	#3	#4	#5
$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$	0.35	0.20	0.14	0.29	0.16
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	0.07	0.70	0.08	0.06	0.00
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	0.09	0.36	0.22	0.05	0.06
Ca^{2+}	0.22	0.50	0.08	0.18	0.01
CO_2^0	0.08	0.19	0.10	0.14	0.02
CO_3^{2-}	0.05	0.75	0.12	0.09	0.08
HCO_3^-	0.05	0.33	0.08	0.02	0.03
CH_4^0	0.09	0.05	0.12	0.07	0.15
N_2^0	0.07	0.71	0.05	0.02	0.00
H_2^0	0.07	0.45	0.02	0.05	0.07
O_2^0	0.05	0.31	0.03	0.08	0.03
OH^-	0.00	0.06	0.06	0.01	0.05
Кальцит	0.50	0.30	0.00	0.46	0.00
Портландит	0.27	0.37	0.14	0.00	0.00

Примечание. Сценарии: #1. 14D-пространственная модель неопределенности; входные значения G_{298}^0 изменяются независимо в пределах их интервалов неопределенности ($\pm 2\%$). #2. Модель та же, что в #1, плюс применение фильтра на моляльность кальция $0.01 \text{ моль} \leq [\text{Ca}_{\text{AQ}}] \leq 0.03 \text{ моль}$ перед построением оценочной матрицы. #3. Модель та же, что в #1, но с фиксированным значением $G_{298}^0 = -1\,129\,176 \text{ Дж/моль}$ для кальцита. #4. Модель та же, что в #1, но с фиксированным значением $G_{298}^0 = -897\,013 \text{ Дж/моль}$ для портландита. #5. Модель та же, что в #1, но с фиксированными значениями G_{298}^0 кальцита и портландита.

Таблица 4.34

Различие между расчетными (вычисленными с использованием “несогласованной” выборки со смещенными входными значениями медианы G_{298}^0) и начальными “согласованными” значениями G_{298}^0

Компонент	$ G_{298}^0 \text{ (расч.)} - G_{298}^0 \text{ (соглас.)} , \%$					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$	0.06	0.29	0.22	0.01	0.23	0.14
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	0.58	0.97	0.73	0.59	0.68	0.06
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	0.24	0.73	0.41	0.04	0.09	0.62
Ca^{2+}	1.12	0.18	1.07	1.17	0.86	0.47
CO_2^0	0.21	0.35	0.12	0.30	0.11	0.12
CO_3^{2-}	0.62	0.22	0.58	0.55	0.55	0.77
HCO_3^-	0.32	0.04	0.17	0.14	0.22	0.26
CH_4^0	0.24	0.40	0.07	0.35	0.29	1.02
N_2^0	0.02	1.08	0.02	0.14	0.11	1.17
H_2^0	0.64	1.09	0.66	0.66	0.59	1.96
O_2^0	0.74	0.15	0.81	0.86	0.79	1.04
OH^-	0.92	0.92	0.02	0.10	1.01	0.09
Кальцит	0.42	0.32	0.00	0.45	0.00	0.00
Портландит	0.40	0.36	0.51	0.00	0.00	0.23

Примечание. Сценарии: #1–#5 – те же, что в “согласованном” случае (см. примечание к табл. 4.33). #6. Модель #1, но с фиксированным $G_{298}^0 = -1\,129\,176$ Дж/моль для кальцита плюс наложение двух фильтров: $0.01 \text{ моль} \leq [\text{Ca}_{\text{Aq}}] \leq 0.03 \text{ моль}$ и $10^{-7} \text{ моль} \leq [\text{C}_{\text{Aq}}] \leq 10^{-4} \text{ моль}$.

В табл. 4.33, 4.34 представлены отклонения расчетных от начальных “согласованных” значений G_{298}^0 . Исходная неопределенность G_{298}^0 здесь равна 2 %. В нескольких сценариях расчетные значения G_{298}^0 были получены в двух или трех циклах алгоритмической процедуры, исправляющей

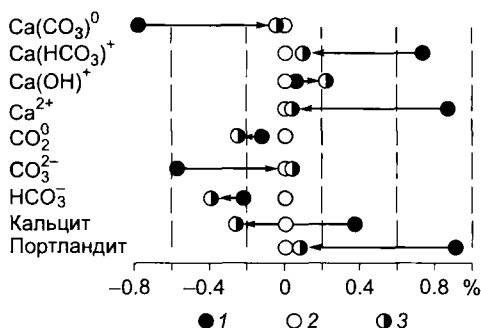


Рис. 4.27. Диаграмма, представляющая согласование данных в двух циклах (среднее по отобранным вариантам из табл. 4.35), показывающая изменения значений G_{298}^0 от смещенных “несогласованных” (1) к расчетным (3) в сравнении с “согласованными” (2) данными из табл. 4.32.

Вычисления производились в модели с фильтром по молярности $[\text{Ca}] = 0.01\text{--}0.03$ моль/кг, двумя группами: 1) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, кальцит; 2) Ca^{2+} , портландит; остальные группы включали по одному компоненту; $n(Q) = 101$.

Таблица 4.35

Различие (%) между расчетными (“несогласованными”) и начальными “согласованными” значениями G_{298}^0 с использованием группировки

Компонент	Первый цикл (53 точки)		Второй цикл (101 точка)	
	Среднее по $n(Q)^*$ вариантам	Среднее по значениям из двойственных оценок	Среднее по $n(Q)^*$ вариантам	Среднее по значениям из двойственных оценок
$\text{Ca}(\text{CO}_3)^0$	0.03	0.59	0.03	0.07
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	0.15	0.03	0.15	0.15
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	0.25	0.01	0.25	0.22
Ca^{2+}	0.06	0.03	0.06	0.06
CO_2^0	0.19	2.07	0.19	0.33
CO_3^{2-}	0.01	1.03	0.01	0.07
HCO_3^-	0.43	1.83	0.42	0.53
Кальцит	0.21	0.21	0.21	0.21
Портландит	0.10	0.10	0.10	0.10

границы интервалов неопределенности (см. разд. 2.4.4). Объем выборки в одном цикле $n(Q) = 101$. Каждая группа включала один компонент.

Следующий пример направлен на изучение влияния различных группировок некоторых неопределенных входных параметров. После многочисленных вычислений мы пришли к выводу, что лучшие результаты могут быть получены с использованием следующей группировки: группа 1 (включает кальцит и водный комплекс HCO_3^+), группа 2 (ион Ca^{2+} и портландит), каждый из остальных компонентов входит в отдельную группу (т. е. одну координату в пространстве неопределенности).

Решения представлены в табл. 4.35. Скорректированные значения G_{298}^0 были получены в двух циклах (см. разд. 2.4.4). Начальная неопределенность G_{298}^0 составляла 2 %. Объем выборки в одном цикле $n(Q) = 101$.

После первого цикла были отобраны варианты с *wgcr* группой фаз, количество таких вариантов составило $n(Q)^* = 53$. Во втором цикле все точки ($n(Q)^* = 101$) соответствовали *wgcr* группе фаз. Средние значения G_{298}^0 были рассчитаны по соответствующим $n(Q)^*$ отфильтрованным вариантам, а средние двойственные оценки G_{298}^0 рассчитаны с использованием уравнений (2.87)–(2.89) по всем $n(Q)^*$ вариантам, отобраным с помощью фильтрации.

На рис. 4.27 показана корректировка интервалов неопределенности за два цикла выполнения процедуры согласования. Направление сходимости от первоначально смещенных “несогласованных” значений G_{298}^0 к улучшенным показывается стрелками. Отклонения представлены в процентах относительно “согласованных” несмещенных данных из табл. 4.32. После двух циклов процедуры согласования средняя неопределенность входных параметров была уменьшена с 2 до 0.5 % или меньше, т. е. в аб-

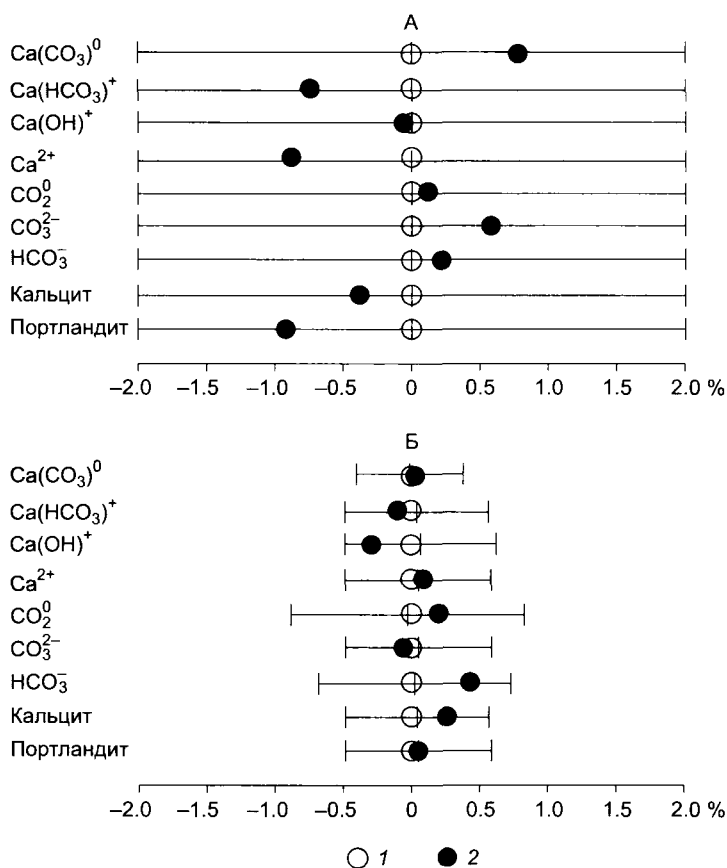


Рис. 4.28. Корректировка интервалов неопределенности значений G_{298}^0 выбранных компонентов (см. табл. 4.35).

А – первый цикл, все начальные интервалы неопределенности составляли $\pm 2\%$; Б – второй цикл, с автоматическим исправлением ($\pm 2\sigma$ от средних значений G_{298}^0) индивидуальных интервалов неопределенности; 1 – “детерминированные” значения G_{298}^0 , 2 – расчетные.

солютных значениях до 1–3 кДж/моль, что является приемлемым диапазоном входных погрешностей G_{298}^0 .

На рис. 4.28 продемонстрировано влияние процедуры согласования на индивидуальные интервалы неопределенности входных параметров. Первый цикл (А), начинающийся со смещенных “несогласованных” значений G_{298}^0 с интервалами неопределенности $\pm 2\%$, привел к отбору $n(Q)^* = 53$ точек с группой фаз *wgscr* (отклонения от “согласованных” значений G_{298}^0 приведены в табл. 4.35). При переходе на второй цикл (Б) индивидуальные интервалы неопределенности параметров пересчитываются как $\pm 2\sigma$ (σ – стандартное отклонение от найденных значений). Полученные в результате выполнения второго цикла решения содержали группу

фаз $w_{\text{ср}} (n(Q)^* = 101)$. На рис. 4.28 представлено сравнение расчетных величин с “детерминированными” значениями G_{298}^0 с указанием конечных $\pm 2\sigma$ интервалов неопределенности.

Приведенные примеры показывают, что процедура согласования, основанная на анализе оценочной матрицы с использованием дополнительных ограничений и фильтров, представляет весьма полезный подход для получения более внутренне согласованных, улучшенных термодинамических данных в химических системах. Необходимо подчеркнуть, что на настоящем этапе новая методика улучшения “несогласованных” входных значений G_{298}^0 , основанная на разумном компромиссе между статистическими и нестатистическими методами анализа оценочной матрицы (методами принятия решений), открыта для дальнейшей разработки.

4.5.2. Расчет термодинамических характеристик в системе Am–Na–Cl–CO₂–H₂O

Методика задания и исследования пространства неопределенности, апробированная в расчетах хорошо изученной системы 1, может быть использована и в решении других задач, включающих недостаточно “согласованную” термодинамическую информацию. В качестве примера покажем, как предлагаемый подход позволяет выполнить согласование и дополнительный расчет неизвестных термодинамических параметров в системе 2, состоящей из водных комплексов и твердых частиц америция [Chudnenko et al., 2004]. В отличие от предыдущей эта система недостаточно изучена. Поэтому цель состояла в том, чтобы показать, в какой степени новый подход исследования “пространства неопределенности” может оказаться полезным в определении и уточнении термодинамических свойств компонентов, а также в сокращении интервалов неопределенности входных параметров системы.

В модель включены водные и твердые комплексы Am(III) (табл. 4.36). Количество экспериментальных работ по определению термодинамических свойств продуктов растворимости Am(тв) и констант формирования компонентов раствора достаточно ограничено. Почти вся информация по термодинамическим свойствам америция взята из работы Р. Сильвы с соавт. [Silva et al., 1995] с добавлением данных В. Нека с соавт. [Neck et al., 1998].

Гидрооксидные комплексы Am(III): использованы скорректированные термодинамические характеристики гидрооксидных комплексов из работы [Neck et al., 1998]. Основные трудности в экспериментальном определении констант равновесия для гидролитических комплексов Am(III) связаны с адсорбцией и осаждением. Большинство экспериментальных работ было выполнено в области рН, где присутствуют первый и второй гидрооксидные комплексы, в то время как имеется только несколько упоминаний относительно нейтрального комплекса – Am(OH)₃(вод). По аналогии с неодимом некоторые авторы предложили также существование Am(OH)₄. Формирование этого отрицательно заряженного компонента должно увеличивать растворимость Am(III) в области высоких значений рН. Однако экспериментальные исследования показали, что такого увеличения раст-

Таблица 4.36

**Термодинамические данные для системы 2
с заданной неопределенностью компонентов (Дж/моль)**

Компонент	G_{298}^0	$\pm\Delta$	Компонент	G_{298}^0	$\pm\Delta$
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	-1 171 202	1710	ClO_4^-	-8535	0
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	-1 724 870	2290	Cl^-	-131 290	0
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-2 269 405	3430	N_2^0	18 194	0
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)^0$	?	?	H_2^0	17 729	0
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$	?	?	O_2^0	16 446	0
$\text{Am}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$	?	?	OH^-	-157 270	0
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	-794 212	1710	H^+	0	0
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	-749 119	3430	H_2O^0	-237 181	0
$\text{Am}(\text{OH})_3^0$	-926 367	2860	Газы		
Am^{3+}	-598 698	4800	CO_2	-394 393	0
AmCl^{2+}	-735 981	4570	CH_4	-50 659	0
AmCl_2^+	?	?	H_2	0	0
AmCl_3^0	?	?	N_2	0	0
$\text{Na}(\text{CO}_3)^-$	-797 112	0	O_2	0	0
$\text{Na}(\text{HCO}_3)^0$	-847 394	0	Твердые вещества		
$\text{Na}(\text{OH})^0$	-418 124	0	$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{тв})$	-1 485 995	6280
Na^+	-261 881	0	$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв})$	-1 404 961	8000
CO_2^0	-386 015	0	$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{тв})$	?	2290*
CO_3^{2-}	-527 982	0	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{ам})$	-1 213 210	3430
HCO_3^-	-586 940	0	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{кр})$	-1 223 485	3430
CH_4^0	-34 354	0			

Примечание. $\pm\Delta$ – значения неопределенности, рассчитанные по $\text{p}K = -\lg K$ (где K – константа равновесия) [Hummel et al., 2002]; нулевые значения показывают, что в модели использованы фиксированные “детерминированные” значения.

* Из $\lg K_{\text{sp}} = -21.0$ (где K_{sp} – константа диссоциации) [Neck et al., 1998].

воримости в системах с $\text{pH} \leq 13$ не происходит. Таким образом, нет никаких экспериментальных доказательств существования анионных гидролитических комплексов $\text{Am}(\text{III})$.

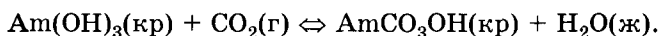
Хлориды $\text{Am}(\text{III})$: существование комплексов AmCl^{2+} и AmCl_2^+ установлено достаточно надежно. В то же время Р. Сильва с соавторами рекомендуют только одну константу равновесия для AmCl^{2+} [Silva et al., 1995].

Карбонатные комплексы $\text{Am}(\text{III})$: изучены хорошо с помощью различных методов. В модели термодинамические свойства взяты согласно [Silva et al., 1995].

Смешанные гидрокарбонатные комплексы Am(III): нет известных нам данных по этим комплексам.

Am(OH)₃(тв): растворимость осажденного Am(OH)₃(тв) изучена во многих работах. Однако различие между аморфным и кристаллическим Am(OH)₃(тв) не всегда однозначно. Стандартная энергия Гиббса (см. табл. 4.36) рассчитана по данным [Silva et al., 1995].

AmCO₃OH(тв): термодинамические свойства твердого гидрокарбонатного америция рассчитаны [Silva et al., 1995] на основе химической реакции



Это приводит к большой погрешности рекомендуемых значений, поскольку парциальное давление CO₂(г) для равновесия между двумя твердыми веществами, находится в пределах достаточно широкого диапазона $2 \cdot 10^{-3} \text{ бар} > p(\text{CO}_2) > 2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}$.

Am(CO₃)_{1.5}(тв): термодинамические характеристики карбоната америция взяты из работы [Silva et al., 1995].

Большая погрешность в задании термодинамических свойств твердых веществ (см. табл. 4.36) связана с точностью определения фазовых границ между Am(OH)₃(тв), AmCO₃OH(тв) и Am(CO₃)_{1.5}, что, несомненно, является серьезным препятствием в геохимическом моделировании. Безусловно, необходимы новые эксперименты, направленные на более точное определение этих фазовых границ. В то же время предлагаемый нами метод позволит провести последовательное согласование термодинамических констант со значительным сужением интервалов их неопределенности.

NaAm(CO₃)₂(тв): нет надежных данных по этому комплексу. Величина возможной неопределенности оценена по константе растворимости [Neck et al., 1998].

Остальные термодинамические данные модели америций-гидрокарбонатной системы (см. табл. 4.36) взяты из работы [Hummel et al., 2002]. Добавлены три группы компонентов (отмечены знаком вопроса), которые представляют определенный интерес, но не включены в сводку данных [Hummel et al., 2002]. Они должны были обрабатываться с большой неопределенностью (>17 кДж/моль), и их начальные отсчетные значения G⁰ должны быть оценены из констант равновесия для подобных комплексов актинидов (Cm) или лантанидов (Nd, Gd, Eu).

Вычислительные эксперименты были направлены на уточнение известных и оценку неизвестных значений G⁰₂₉₈, представленных в табл. 4.36 (неизвестные значения отмечены знаком вопроса).

На *стадии 1* выполнены три сценария моделирования в пространстве неопределенности, направленные на улучшение значений G⁰₂₉₈ в пределах их погрешности (см. табл. 4.36) без включения компонентов с неизвестным G⁰₂₉₈:

А. 1 кг H₂O и 0.001 моль Am(OH)₃ без воздуха (рис. 4.29);

Б. 1 кг H₂O, 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)₃ (рис. 4.30, точка I);

В. 1 кг H₂O, 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)₃, 0.01 моль Na₂CO₃, $1 \cdot 10^{-6}$ моль HCl.

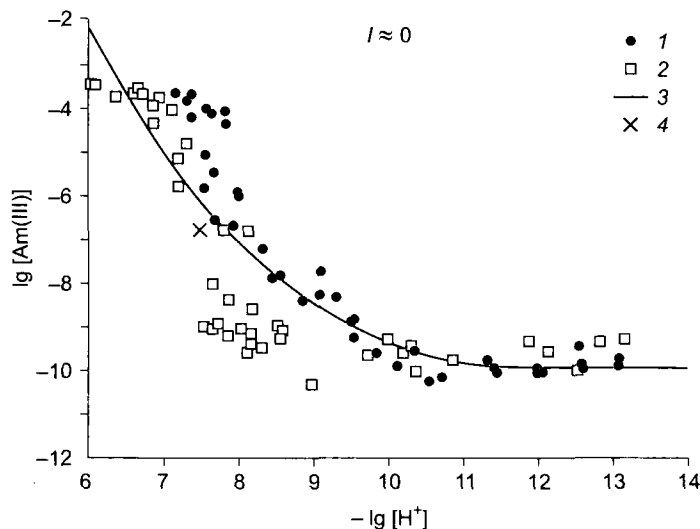


Рис. 4.29. Растворимость $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ и $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ в разбавленных растворах.

Экспериментальные данные из [Neck et al., 1998, p. 71, fig. 4.3]: 1 – $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$; 2 – $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$; 3 – расчет по настоящей модели с $\lg K_{\text{sp}}^0 = -26.2$. Точка 4 – расчетное значение G_{298}^0 из табл. 4.40. I – ионная сила раствора.

Вычисления для сценария В (рис. 4.30, точка II) выполнены с использованием данных табл. 4.36 с различным количеством точек сканирования пространства неопределенности (табл. 4.37). “Детерминированный” набор

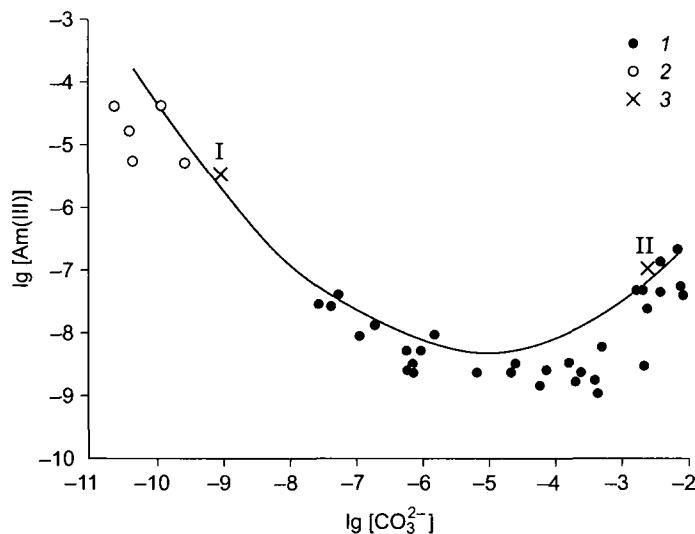


Рис. 4.30. Растворимость $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{tv})$.

Экспериментальные данные из [Neck et al., 1998, p. 72, fig. 4.4]: 1 – $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{tv})$; 2 – присутствие твердой фазы не установлено; 3 – расчетные точки, соответствующие сценариям моделирования Б (точка I) и В (точка II).

Таблица 4.37

Выбор оптимальной группы фаз в системе 2 (сценарий В)

$n(Q)$	LQ	HQ	Расчетные группы фаз*						
			1	2	3	4	5	6	7
31	+	+	61.29	16.13	6.45	6.45	6.45	3.23	0.00
53	+	–	58.49	16.98	7.55	9.43	3.77	3.77	0.00
71	+	+	54.93	19.72	5.63	9.86	7.04	0.00	2.82
101	+	–	58.42	19.80	5.94	5.94	4.95	2.97	1.98
199	+	+	60.30	18.59	7.54	6.53	2.51	3.52	1.01
251	+	+	59.36	18.33	7.97	5.98	4.38	3.19	3.19
359	+	+	59.89	19.50	6.69	5.57	5.01	2.51	0.84
401	+	+	60.85	17.96	6.98	4.99	3.49	3.74	2.00
499	+	+	58.32	19.84	7.41	5.61	5.01	2.81	1.00
601	+	+	58.07	19.80	5.99	7.32	6.49	1.66	0.67
701	+	+	58.92	18.54	7.42	6.85	5.28	2.14	0.86
907	+	+	58.77	20.73	5.62	6.39	5.18	2.76	0.55
1009	+	+	58.87	19.33	6.74	6.44	5.05	2.78	0.79
1499	+	+	58.51	20.15	7.07	5.60	4.20	3.27	1.20
1999	+	+	59.13	19.06	6.65	5.95	4.85	3.35	1.00

Примечание. Частота появления каждой устойчивой группы фаз дается в процентах от объема выборки $n(Q)$. LQ – критерий Лапласа с 0.05 квантиль; HQ – критерий Хоменюка с 0.05 квантиль; выбор “детерминированной” группы фаз в соответствии с этими критериями показан “+”.

* Числа обозначают расчетные группы фаз:

1. Водный раствор–газ– $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв})$ (“детерминированный”).
2. Водный раствор–газ– $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв}) + \text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$.
3. Водный раствор–газ– $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$.
4. Водный раствор–газ– $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв}) + \text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$.
5. Водный раствор–газ– $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5} + \text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$.
6. Водный раствор–газ– $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$.
7. Водный раствор–газ– $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5} + \text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв}) + \text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$.

фаз (1) представлял большинство в полученных решениях во всех 15 случаях, а также с высокой степенью надежности именно он выбран с использованием критериев принятия решения Лапласа и Хоменюка LQ (100 %) и HQ (87 %) для всех 15 выборок.

Дальнейшее уточнение входных параметров производилось с помощью алгоритмической процедуры (см. рис. 2.9) для объемов выборки $n(Q) = 101, 251, 1009$ точек. В этих трех выборках были получены обновленные значения G_{298}^0 (табл. 4.38). Наиболее важное уточнение получено для $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв})$: скорректированное значение G_{298}^0 приблизительно на 3 кДж/моль отличается от первоначально заданного значения. В качестве расчетных приняты результаты, полученные при использовании выборки $n(Q) = 1009$, как имеющие наименьшую погрешность оценки обновленных значений G_{298}^0 .

На стадии 2 состав системы 2 был расширен включением трех гидрокарбонатных комплексов $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)^0$, $\text{Am}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$ и $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$ с неизвестными значениями G_{298}^0 . Интервалы их неопределенности были

Расчетные значения G_{298}^0 (Дж/моль) различных компонентов

Компонент	$G_{298 \text{ in}}^0$	$\pm\Delta_{\text{in}}$	$G_{298 \text{ up}}^0$, $n(Q) = 101$	$\pm\Delta_{\text{up}}$	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, Дж	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, %	$G_{298 \text{ up}}^0$, $n(Q) = 251$	$\pm\Delta_{\text{up}}$	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, Дж	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, %	$G_{298 \text{ up}}^0$, $n(Q) = 1009$	$\pm\Delta_{\text{up}}$	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, Дж	Откл. от $G_{298 \text{ in}}^0$, %
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	-1 171 202	1710	-1 171 256	392	54	0.00	-1 171 195	245	7	0.00	-1 171 212	122	10	0.00
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	-1 724 870	2290	-1 725 020	529	150	0.01	-1 724 861	327	9	0.00	-1 724 871	165	1	0.00
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-2 269 404	3430	-2 269 313	781	91	0.00	-2 269 318	489	86	0.00	-2 269 421	245	17	0.00
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	-794 213	1710	-794 184	383	29	0.00	-794 161	246	52	0.01	-794 228	121	15	0.00
$\text{Am}(\text{OH})_2^{\text{A}}$	-749 119	3430	-748 947	795	172	0.02	-749 066	483	53	0.01	-749 030	245	89	0.01
$\text{Am}(\text{OH})_3^{\text{B}}$	-926 367	2860	-926 436	663	69	0.01	-926 491	408	124	0.01	-926 397	203	30	0.00
Am^{3+}	-598 699	4800	-599 215	1095	516	0.09	-598 890	693	191	0.03	-598 684	340	15	0.00
AmCl^{2+}	-735 982	4570	-736 097	1065	115	0.02	-736 163	661	181	0.02	-736 017	323	35	0.00
$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$	-1 485 995	6280	-1 485 712	1409	283	0.02	-1 485 804	879	191	0.01	-1 485 595	437	400	0.03
AmCO_3OH	-1 404 961	8000	-1 408 077	1222	3116	0.22	-1 408 009	764	3048	0.22	-1 408 038	380	3077	0.22
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{ам})$	-1 213 210	3430	-1 213 131	793	79	0.01	-1 213 061	487	149	0.01	-1 213 176	244	34	0.00
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{кр})$	-1 223 485	3430	-1 223 100	745	385	0.03	-1 223 199	481	286	0.02	-1 223 190	241	295	0.02

Примечание. Значения получены с помощью статистических вычислений и критериев принятия решений. $G_{298 \text{ in}}^0$ – начальные значения G_{298}^0 из табл. 4.36; $\pm\Delta_{\text{in}}$ – погрешность $G_{298 \text{ in}}^0$ ($\pm 2\sigma$); $G_{298 \text{ up}}^0$ – расчетные значения G_{298}^0 ; $\pm\Delta_{\text{up}}$ – погрешность $G_{298 \text{ up}}^0$ ($\pm 2\sigma$).
 Стехиометрия: А – AmO^+ ; В – AmO_2H^0 .

Таблица 4.39

Двойственная термодинамическая оценка начальных значений G_{298}^0 (Дж/моль) для гидрокарбонатных комплексов

Компонент	Точки на рис. 4.30	G_{298}^0 (макс.)	G_{298}^0 (мин.)	G_{298}^0 (сред.)	Среднее по двум точкам
$\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3^0$	I	-1 305 478	-1 378 070	-1 341 774	-1 339 166
	II	-1 305 336	-1 367 780	-1 336 558	
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$	I	-1 854 792	-1 905 759	-1 880 275	-1 880 548
	II	-1 849 602	-1 912 047	-1 880 824	
$\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$	I	-1 505 927	-1 578 520	-1 542 223	-1 531 186
	II	-1 488 927	-1 551 371	-1 520 149	

предварительно оценены по двойственным термодинамическим расчетам (см. разд. 2.4.3) с использованием улучшенных значений G_{298}^0 других компонентов, полученных на первой стадии (см. табл. 4.38). Максимальные (т. е. наиболее положительные) допустимые значения G_{298}^0 оценивались исходя из того, что концентрации всех трех гидрокарбонатных водных комплексов приравнены 10^{-18} моль, оценка минимальных значений G_{298}^0 основывалась на предположении, что каждый из этих водных комплексов представляет весь растворенный твердый америций (10^{-8} моль). Таким образом, входные G_{298}^0 задавались в пространстве неопределенности интервалами их возможного изменения между G_{298}^0 (макс.) и G_{298}^0 (мин.). Средние значения $(G_{298}^0 \text{ (макс.)} + G_{298}^0 \text{ (мин.)})/2$ принимались как медианы входных значений G_{298}^0 с погрешностью $\pm 28\,550$ Дж/моль. Результаты численных расчетов приведены в табл. 4.39.

Процедура анализа пространства неопределенности (см. рис. 2.9) выполнена с использованием следующих фильтров: $9.3 \leq \text{pH} \leq 9.5$ и $10^{-8} \text{ моль} \leq \text{Am}_{\text{Aq}} \leq 10^{-7} \text{ моль}$ (см. рис. 4.30, точка II). Число точек сканирования $n(Q) = 1009$. Результаты моделирования приведены в табл. 4.40 и на рис. 4.31. Использование разных критериев дает различающиеся оценки значений G_{298}^0 для гидрокарбонатных комплексов, наиболее устойчивые оценки получены при применении критериев LQ , HQ и по двойственным термодинамическим расчетам.

Таблица 4.40

Согласование значений G_{298}^0 (Дж/моль) для гидрокарбонатных комплексов

Компонент	$G_{298 \text{ in}}^0$	$\pm \Delta_{\text{in}}$	$G_{298 \text{ up}}^0$	$\pm \Delta_{\text{up}}$
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)^0$	-1 339 166	28 550	-1 336 385	1767
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$	-1 880 548	28 550	-1 878 482	1831
$\text{Am}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$	-1 531 186	28 550	-1 523 860	1467

Примечание. Применение статистики пространства неопределенности и критериев принятия решения с $n(Q) = 1009$. $G_{298 \text{ in}}^0$ – начальная оценка, грубое приближение; $\pm \Delta_{\text{in}}$ – погрешность $G_{298 \text{ in}}^0$; $G_{298 \text{ up}}^0$ – расчетные G_{298}^0 ; $\pm \Delta_{\text{up}}$ – статистическая ошибка $G_{298 \text{ up}}^0$.

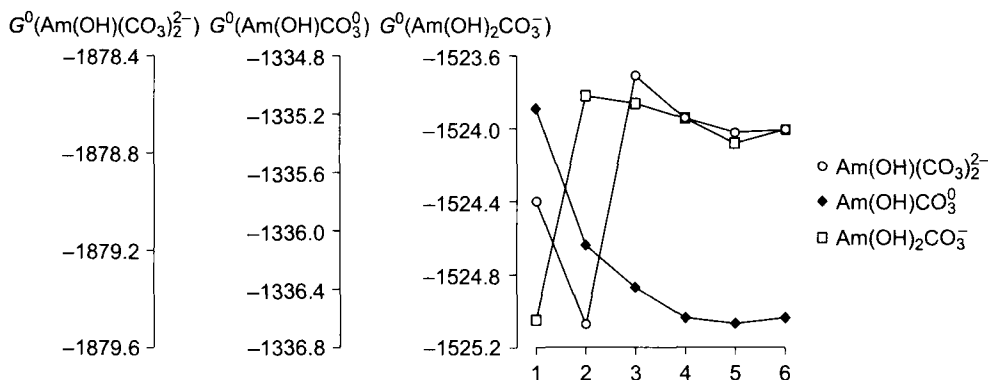


Рис. 4.31. Оценка G_{298}^0 (кДж/моль) для гидрокарбонатных комплексов америция. Абсцисса: 1 – критерий Лапласа, 2 – критерий Хоменюка, 3 – среднее по выборке, 4 – LQ (критерий Лапласа с 0.05 квантиль), 5 – HQ (критерий Хоменюка с 0.05 квантиль), 6 – двойственные термодинамические расчеты.

На стадии 3 выполнена оценка неизвестных значений G_{298}^0 комплексов AmCl_2^+ и AmCl_3^0 . Результаты представлены на рис. 4.32.

Начальная входная величина G_{298}^0 для AmCl_2^+ была оценена по сравнению с AmF_2^+ [Thoenen, Kulik, 2003] и актинидами An^{3+} , AnCl^{2+} , AnCl_2^+ [Necck et al., 1998]. Начальное значение G_{298}^0 для AmCl_3^0 рассчитано из $G_{298}^0(\text{AmCl}_2^+)$ прибавлением разности $G_{298}^0(\text{AmCl}_2^+) - G_{298}^0(\text{AmCl}^{2+})$. Вычисления были выполнены с помощью четырех моделей с различным валовым составом системы:

- I. 1 кг H_2O , 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)_3 , 0.0001 моль AmCl_3 ;
- II. 1 кг H_2O , 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)_3 , 0.001 моль AmCl_3 ;
- III. 1 кг H_2O , 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)_3 , 0.01 моль AmCl_3 ;
- IV. 1 кг H_2O , 10 кг воздуха, 0.001 моль Am(OH)_3 , 4.4 моль NaCl .

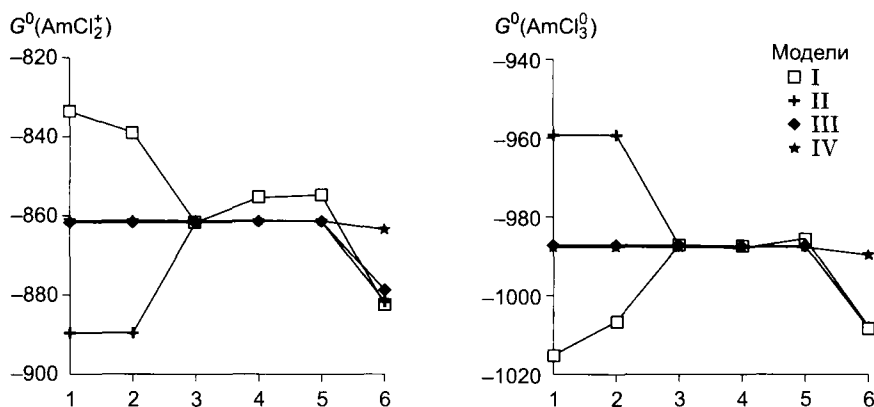


Рис. 4.32. Оценка G_{298}^0 (кДж/моль) для Am(III) хлоридных водных комплексов. Абсцисса: 1 – критерий Лапласа, 2 – критерий Хоменюка, 3 – среднее по выборке, 4 – LQ (критерий Лапласа с 0.05 квантиль), 5 – HQ (критерий Хоменюка с 0.05 квантиль), 6 – двойственный термодинамический расчет.

Рис. 4.33. Диаграмма состояния [Neck et al., 1998, p. 79, fig. 4.11].

Звездочки – равновесные точки для водного раствора с избытком $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{тв}) + \text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{тв})$, использованные для двойственных термодинамических расчетов (см. табл. 4.41).

Как видно на рис. 4.32, устойчивые оценки значений G_{298}^0 водных комплексов хлоридов америция были получены с использованием среднего по выборке (3), критериев LQ (4) и HQ (5).

На стадии 4 с использованием той же методики моделирования в условиях неопределенности произведена оценка неизвестного значения $G_{298}^0(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{тв}))$. Результаты представлены на рис. 4.33 и в табл. 4.41.

Начальное значение $G_{298}^0(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2)$ оценено с помощью двойственных термодинамических расчетов в трех точках (см. рис. 4.33, табл. 4.41) и принято равным среднему по этим трем величинам: $G_{298}^0 \text{ in } (\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2) = (-2\,026\,910 \pm 17\,130)$ Дж/моль. После применения алгоритма моделирования в условиях неопределенности (см. рис. 2.9) расчетное значение $G_{298}^0 \text{ up } (\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2)$ было определено как $(-2\,027\,938 \pm 2907)$ Дж/моль (см. табл. 4.42).

В результате моделирования в условиях неопределенности на четырех последовательных стадиях, описанных выше, получены внутренне согласованные значения G_{298}^0 для системы 2 (см. табл. 4.42). Несмотря на то что в целом исследуемая модель является недостаточно точной, так как опирается на фрагментированные экспериментальные данные, конечный набор термодинамических характеристик компонентов демонстрирует значительный потенциал предлагаемого подхода моделирования в “простран-

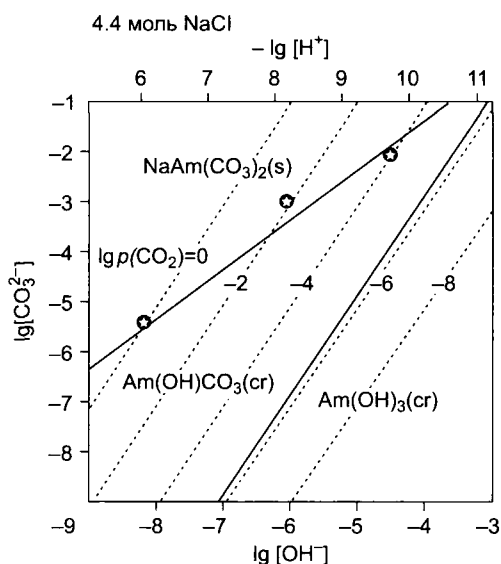


Таблица 4.41

Оценка $G_{298}^0(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{тв}))$ по двойственным термодинамическим расчетам

Мо- дель*	pH	$\lg f(\text{CO}_2)$	$\lg [\text{CO}_2]$, моль	$u(\text{Am})$, Дж/моль	$u(\text{Na})$, Дж/моль	$u(\text{C})$, Дж/моль	$u(\text{O})$, Дж/моль	G_{298}^0 ($\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$)
1	6.05	$-2 \cdot 10^{-3}$	-5.5	-627 660	-253 718	-38 151	-178 127	-2 026 442
2	8.18	-1.97	-3.2	-849 107	-319 059	-359 624	-23 006	-2 025 451
3	9.55	-3.92	-2.45	-579 041	-224 977	-25 591	-195 607	-2 028 838

* Модели соответствуют трем точкам фазовой диаграммы (см. рис. 4.33).

Таблица 4.42

Скорректированный набор величин G_{298}^0 (Дж/моль) для системы 2

Компонент	$G_{298 \text{ in}}^0$	$\pm \Delta_{\text{in}}$	$G_{298 \text{ up}}^0$	$\pm \Delta_{\text{up}}$	Отклонение ($G_{298 \text{ in}}^0 - G_{298 \text{ up}}^0$)
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	-1 171 202	1710	-1 171 212	122	10
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	-1 724 870	2290	-1 724 871	165	1
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-2 269 405	3430	-2 269 421	245	17
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)^0$	?	?	-1 336 385	1767	-
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$	?	?	-1 878 482	1831	-
$\text{Am}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$	?	?	-1 523 860	1467	-
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	-794 212	1710	-794 228	121	15
$\text{Am}(\text{OH})_2^+ \text{ A}$	-749 119	3430	-749 030	245	89
$\text{Am}(\text{OH})_3^0 \text{ B}$	-926 367	2860	-926 397	203	30
Am^{3+}	-598 698	4800	-598 684	340	15
AmCl^{2+}	-735 981	4570	-736 017	323	35
AmCl_2^+	?	?	-861 597	1613	-
AmCl_3^0	?	?	-987 254	1612	-
$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$	-1 485 995	6280	-1 485 595	437	400
$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{тв})$	-1 404 961	8000	-1 408 038	380	3077
$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{тв})$	?	2290	-2 028 048	904	-
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{ам})$	-1 213 210	3430	-1 213 176	244	34
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{кр})$	-1 223 485	3430	-1 223 190	241	295

Примечание. Компоненты с фиксированными значениями $G_{298 \text{ in}}^0$ из табл. 4.36 не приводятся. $G_{298 \text{ in}}^0$ – начальные значения G_{298}^0 из табл. 4.36; $\pm \Delta_{\text{in}}$ – погрешность $G_{298 \text{ in}}^0$; $G_{298 \text{ up}}^0$ – расчетные (конечные) значения G_{298}^0 ; $\pm \Delta_{\text{up}}$ – статистическая ошибка $G_{298 \text{ up}}^0$.
 Стехиометрия: А – AmO^+ ; В – AmO_2H^0 .

стве неопределенности” (см. разд. 2.4). Данный пример позволяет найти ответы на некоторые вопросы, представляющие практический интерес.

1. Каким образом неопределенность G_{298}^0 иона Am^{3+} влияет на неопределенность G_{298}^0 водных комплексов америция?

Как следует из табл. 4.42, большая неопределенность 4.8 кДж/моль (0.84 рК), первоначально назначенная иону Am^{3+} (см. также табл. 4.36), была сокращена на первом шаге (без включения компонентов с неизвестными значениями G_{298}^0) более чем в 10 раз – до 0.34 кДж/моль (0.06 рК). Поскольку итоговая статистическая неопределенность водных комплексов $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$ ($< \pm 0.05$ рК) оказалась даже меньше, чем неопределенность G_{298}^0 иона Am^{3+} , можно заключить, что не имеется никакого эффективного влияния, вопреки ожидаемому при использовании аппарата расчета по уравнениям реакций.

2. Насколько обоснованны новые согласованные значения G_{298}^0 твердых карбонатов?

Значения G_{298}^0 , внесенные в табл. 4.42 для $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$, AmCO_3OH , $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$, имеют статистическую неопределенность ниже 1 кДж/моль, несмотря на значительную неопределенность эксперимента. Оптимизированное значение $G_{298}^0(\text{AmCO}_3\text{OH})$ получено как $-1404.96 - 3.08 = -1408.04$ (кДж/моль). Заметим, что исправление последнего значения было подтверждено в работе [Guillaumont et al., 2003], изданной после проведения вычислительных экспериментов, корректировка в ней составила -6.85 кДж/моль с погрешностью 2.854 кДж/моль. Таким образом, наши расчеты дали исправление в том же направлении, но на меньшую величину по абсолютному значению.

3. Могут ли быть получены более согласованные значения $G_{298}^0(\text{Am}(\text{OH})_m)$ водных комплексов и $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{тв})$?

Как видно в табл. 4.42, эти значения фактически не изменялись после моделирования в “пространстве неопределенности”, хотя статистическая неопределенность была уменьшена в 10–15 раз по сравнению с первоначальной погрешностью. Таким образом, корректировка констант равновесия этих комплексов, предложенная в [Guillaumont et al., 2003], не нашла подтверждения в наших расчетах, несмотря на то, что исправление констант в пределах от 0.1 до -0.5 рК, предложенная авторами этой публикации, находится в пределах первоначальных интервалов неопределенности.

4. Могут ли быть получены более согласованные значения G_{298}^0 водных комплексов $\text{Am}(\text{CO}_3)_n$ (совместно или без комплексов $\text{Am}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n$)?

Эти значения также фактически не изменялись. Намного большая статистическая неопределенность для трех комплексов $\text{Am}(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n$ (от 1.5 до 1.9 кДж/моль) говорит о том, что эти комплексы не оказывают существенного влияния на точность определения комплексов $\text{Am}(\text{CO}_3)_n$.

5. Могут ли данные относительно растворимости америция в растворах с различными концентрациями NaCl использоваться для получения согласованных значений G_{298}^0 комплексов AmCl_2^{2+} , AmCl_2^+ и AmCl_3^0 ?

В целом такой подход оказался продуктивным. Предложенное впоследствии для комплекса AmCl_2^+ значение $G_{298}^0 = (-856.9 \pm 4.8)$ кДж/моль [Guillaumont et al., 2003] в пределах погрешности 4.8 кДж/моль сопоставимо с нашими расчетами.

4.5.3. Выводы

Как правило, в термодинамическом моделировании в геохимии ни молярные термодинамические свойства (зависящие от температуры и давления), ни химический состав системы с достаточной степенью достоверности не известны. Получить аналитические решения с учетом погрешности в явном виде будет проблематично из-за известной математической “жесткости” задач расчета химических равновесий.

Возросшее в последнее время число публикаций, посвященных исследованию влияния погрешностей на точность расчетов, безусловно, положительная тенденция, даже с учетом того, что методология и инструментальные средства программного обеспечения для этой цели пока не могут

рассматриваться как достаточно надежные и универсальные. Наиболее часто используется метод Монте-Карло с соответствующей статистической обработкой “вариантов испытаний”. Однако, если имеется большая неопределенность входных (термодинамических) данных, даже априорно известная правильная группа фаз во многих случаях не будет наиболее часто встречающейся. Таким образом, необходим более строгий теоретический анализ задач с “химической неопределенностью”, позволяющий найти более чувствительные и статистически жесткие критерии, которые приводили бы к “оптимально согласованным” значениям неточных входных данных.

Предлагаемый нами подход [Карпов и др., 1999; Chudnenko et al., 2004], основанный на выборке в многомерном “пространстве неопределенности” с использованием однородной “сетки исследования”, позволяет генерировать входные данные модели для расчета химических равновесий и вычисления различных статистик.

Идентификация, корректировка и согласование термодинамических параметров в условиях повышенной априорной неопределенности производятся по двухэтапной схеме. На первом этапе вместо точечных (статистических) оценок входных параметров, заданных в интервальном виде, используется процедура игрового подхода, которая, как показано нами ранее, позволяет надежно идентифицировать уточненные (с уменьшением диапазона неопределенности относительно первоначально заданных интервалов) оценки неизвестных действительных величин искомых параметров в виде некоторых множеств, которым, безусловно, принадлежат истинные значения входных параметров. Дело в том, что в условиях повышенной неопределенности чисто стохастический подход к поиску оптимальных значений параметров термодинамических моделей (например, определение стандартных величин изобарно-изотермических потенциалов зависимых компонентов) не может быть использован как из-за отсутствия информации о законах распределения неизвестных случайных величин, так (и это, пожалуй, самое главное) из-за неопределенности выбора априори того парагенезиса, который соответствует действительным значениям искомых параметров в виде некоторого множества. Таким образом, игровой подход (который в последние два-три десятилетия приобретает все большее распространение в адаптивных системах оптимального управления объектами с неудовлетворительными априорными оценками входных параметров) в тех многочисленных случаях, когда термодинамическая система мало изучена, является более адекватным средством выбора доминирующего парагенезиса из множества возможных, получаемых точечным сканированием по алгоритму Белова зоны неопределенности, заданной на входе физико-химической модели. После выбора доминирующих парагенезисов на втором этапе используются статистические оценки параметров, которые, как показали наши исследования, надежно применяются в тех моделях, в которых описанным выше методом фиксируется только один доминирующий парагенезис, и интервалы точности могут быть с помощью адаптации уменьшены до 0.25 % и ниже.

Важнейшей процедурой первого этапа является формирование оценочной матрицы. Он состоит из следующих операций: формирование мно-

жества сочетаний входных параметров в интервалах их неопределенностей и, соответственно, множества решений по числу исходных сочетаний, построение оценочной матрицы и определение из матрицы наилучшего варианта с использованием критериев принятия решений в условиях неопределенности.

Выбор критерия, по которому формируется оценочная матрица, произведенный на основе большого объема вычислительных экспериментов, показал предпочтительность критерия (2.110), позволяющего “на равных” учитывать содержание зависимых компонентов, концентрация которых оценивается как пренебрежимо малая, а общий диапазон возможных изменений их значений находится в пределах 10 и более порядков [Chudnenko et al., 2004] по сравнению с используемым на первоначальном этапе критерием (2.109), вычисляемым по уравнениям дополняющей нежесткости и дающим более грубую оценку [Карпов и др., 1999].

В качестве критерия выбора наилучшего варианта из множества состояний среды (состояний природы) нами использованы два – Лапласа и Хоменюка. Это обусловлено результатами предыдущих исследований и связано с тем, что проведение систематических вычислений требует в целях унификации ограничения рекомендуемых оптимальных критериев (один-два – не более). В целом в тех моделях, в которых входные параметры имеют высокий уровень достоверности (не более 0.25–0.5 % для эмпирических функций изобарно-изотермических потенциалов – функций g_i) и внутренней согласованности, критерии Лапласа и Хоменюка достаточно надежно обеспечивают выбор доминирующих (детерминированных) парagenезисов. Это не говорит о том, что сделанный выбор окончателен, в некоторых моделях при определенных условиях могут оказаться полезными и другие критерии анализа оценочной матрицы или их комбинации.

В то же время необходимо иметь в виду, что количество проведенных вычислительных экспериментов пока не позволяет дать однозначные рекомендации на все случаи возможного применения моделирования в условиях неопределенности всего многообразия природных систем, находящихся в различных геохимических условиях. Очевидно, что такие рекомендации требуют предварительного накопления и обобщения намного более обширного объема эмпирической информации.

Основные проблемы, на которые следует обратить внимание при дальнейшем развитии метода моделирования в “пространстве неопределенности”, заключаются в следующем.

1. Определение фактической зависимости оптимального значения количества точек сканирования $n(Q)$ от типа системы и размерности пространства неопределенности.

Сотни численных экспериментов, проведенных в системах 1 и 2, показывают, что оценочная матрица становится статистически регулярной с $n(Q) > 101$ –251 независимо от валового состава системы, в одинаковой мере для 2D- и 14D-пространства неопределенности. Меньшие объемы выборки не рекомендуются. Выбор значения $n(Q)$ для заданного пространства неопределенности должен осуществляться на начальном этапе исследования системы с целью обнаружения оптимальных объемов выборки. По-

видимому, объем выборки в любом случае не должен превышать 1000–2000 точек, даже в многомерных пространствах неопределенности.

2. Разработка методики группировки входных параметров с обоснованием правил относительно того, какие параметры могут или не могут быть объединены в одну группу.

Объединение входных параметров в группы уменьшает размерность пространства неопределенности, однако не всегда заранее известно наличие или отсутствие корреляции между теми или иными данными модели. В общем случае группировка зависит от специфики химической системы и не может быть сделана автоматически. Необходимы неформальные решения эксперта на предмодельной стадии с привлечением всей имеющейся информации о поведении компонентов системы и/или использовании математических методов, подобных кластерному анализу.

3. Выработка критериев задания фильтров и их оптимального соотношения.

Дополнительные фильтры, основанные на независимой экспериментальной или геохимической информации, могут оказать существенную помощь в уменьшении входной неопределенности модели. Наш вычислительный опыт однозначно доказывает, что фильтры (начиная с самого простого – известного состава равновесной группы фаз) являются хорошим инструментом для отсекаания полученных нереалистичных вариантов выборки, даже в случае простой частотной статистики. Поэтому мы рекомендуем использовать фильтры, основанные на экспериментальном знании системы, везде, где это может быть в достаточной степени обосновано. Однако применение фильтров представляется сильнодействующим средством, и их неверное использование может не только вывести из рассмотрения точку пространства неопределенности, достаточно близкую гипотетически оптимальному решению, но и привести к вырождению исходной выборки в пустое множество. Поэтому, если есть сомнения в применении фильтра, то лучше от него отказаться или использовать более широкие интервалы их возможного изменения. Тем более что во многих примерах квантили критериев Лапласа и Хоменюка оказываются полезными как раз в тех случаях, когда не имеется никакой дополнительной ограничительной информации, задаваемой с помощью фильтров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены результаты развития теоретических основ и систематического использования компьютерного термодинамического моделирования в решении задач геохимии и петрологии. Комплекс научных проблем, стоящих перед автором, предполагал работу по трем основным направлениям:

1) разработка и совершенствование теории, постановка новых классов задач и алгоритмов их решения, создание эффективных вычислительных схем, расширение и развитие термодинамико-информационного обеспечения;

2) создание современной версии программного комплекса “Селектор” с учетом специфики системы Windows, языка C++ и предметной направленности, ориентированного на решение физико-химических задач геохимии и петрологии, а также других областей применения химической термодинамики;

3) решение научных и прикладных задач геохимии с помощью разработанного средства компьютерной имитации природных процессов.

Эти три направления имеют различное предметное содержание (от теории до программной инженерии и практического применения), тем не менее они тесно взаимосвязаны и только их совместное решение обеспечивает достижение главной цели исследования – создание нового эффективного средства компьютерного моделирования физико-химических процессов в природных и технологических объектах.

Была поставлена задача в полной мере реализовать одно из решающих преимуществ метода минимизации термодинамических потенциалов в формулировке выпуклого программирования – его действительную универсальность. Одна и та же вычислительная схема минимизации без каких-либо изменений и переделок может использоваться независимо от того, в каких многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных системах и мегасистемах осуществляется поиск частичного, полного, условного или метастабильного равновесия, и независимо от того, какой конкретно термодинамический потенциал минимизируется. Другая особенность нашего подхода, который целенаправленно воплощен в ПК “Селектор”, – подход к формированию, по преимуществу, моделей не отдельных систем, а моделей процессов, т. е. подход к полисистемной постановке – к моделям, включающим совокупность взаимодействующих сопряженных систем, связанных между собой и с окружающей средой в единый физико-химический объект – мегасистему прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Такой подход обеспечивает в имитационном режиме динамику мегасистем в условных или реальных единицах времени и пространства.

Одной из важных особенностей развиваемого нами подхода является широкое использование понятия двойственности выпуклого программирования применительно к задачам химического равновесия. Существует целый класс физико-химических задач, в которых в качестве незаменимого средства выступают двойственные решения – приведенные химические потенциалы независимых компонентов системы. Именно включение в математическую постановку двойственных решений позволяет нам ставить обратные физико-химические задачи (в том числе геотермобарометрии) и задачи с недетерминированным заданием входных данных.

Подробное описание архитектуры и возможностей ПК “Селектор” позволяет досконально ознакомиться с этим современным многофункциональным программным продуктом и понять, что его освоение не представляет слишком трудоемкую задачу. Имеется подробная инструкция, позволяющая проследить поэтапно весь путь прохождения задачи от формирования исходной модели до получения решения и обработки результатов. Вместе с тем в решении задач средствами термодинамического моделирования остается наиважнейшая неформализуемая часть проблемы: постановка физико-химической задачи в терминах и ограничениях термодинамической модели. Эта часть технологической цепочки моделирования является наиболее нетривиальной, поскольку характеристики различных задач существенно отличаются друг от друга.

Для правильной постановки задачи требуется определенный уровень термодинамических знаний, а также достаточно полное понимание сущности протекающих в исследуемом объекте физико-химических процессов. Без таких знаний пользователь не сможет понять все возможности ПК “Селектор”, а создание моделей превратится в чисто механическое действие, в результате не только не будет получено никакой новой информации, но даже могут быть получены принципиально неверные решения, которые дискредитируют как самого исследователя, так и применяемое им программное средство.

Выбор разноплановых примеров в геохимическом приложении демонстрирует возможности подхода термодинамического моделирования и рассчитан на привлечение внимания к развитию методов физико-химических исследований в решении геохимических задач в тех областях, где они ранее не применялись или использовались не в полной мере.

Предлагаемый набор задач, безусловно, не смог охватить все многообразие геохимических приложений, однако он составлялся с целью подтолкнуть исследователей различных предметных областей задаться вопросом: нельзя ли стоящую перед ними проблему представить в виде термодинамической модели? Если круг таких заинтересованных читателей, готовых после знакомства с данной работой всерьез заняться термодинамическим моделированием, несколько расширится, автор будет считать, что с поставленной задачей удалось успешно справиться.

- Авченко О.В. Петрология охотского метаморфического комплекса. – М.: Наука, 1977. – 97 с.
- Авченко О.В. Минеральные равновесия в метаморфических породах и проблемы геобаротермометрии. – М.: Наука, 1990. – 182 с.
- Авченко О.В., Чудненко К.В. Физико-химическое моделирование минеральных ассоциаций в метаморфических породах // Докл. РАН. – 2005. – Т. 401, № 3. – С. 378–383.
- Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. – М.: Наука, 2009. – 229 с.
- Авченко О.В., Чудненко К.В., Худоложкин В.О., Александров И.А. Окислительный потенциал и состав метаморфогенного флюида как решение обратной задачи выпуклого программирования // Геохимия. – 2007. – № 5. – С. 547–558.
- Акинфиев Н.Н. Физико-химические основы моделирования гидротермальных систем: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1995. – 36 с.
- Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960. – 595 с.
- Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. – М.: Наука, 1991. – 256 с.
- Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ: Подход с использованием ЭВМ. – М.: Мир, 1982. – 488 с.
- Базара М., Шетти К. Нелинейное программирование. Теория и алгоритмы. – М.: Мир, 1982. – 584 с.
- Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Чернов Ю.Г. Химическое равновесие в неидеальных системах. – М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1986. – 227 с.
- Бакшеев С.А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геотермобарометрии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 158 с.
- Бакшеев С.А., Карпов И.К. Обратная задача физико-химического моделирования – новый метод термобарометрии минеральных равновесий // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 301, № 4. – С. 955–959.
- Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
- Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П., Челышев В.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. – М.: Наука, 1975. – 704 с.
- Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 226 с.
- Белов Б.И., Беляев Л.С., Логачев В.Н., Сандимиров В.П. Отбор заданного числа точек, равномерно расположенных в n -мерном кубе // Вопросы построения АИСУ развитием ЕЭС. Т. 1. Учет неопределенности исходной информации. – Иркутск: Изд-во Сиб. энерг. ин-та, 1973. – С. 78–83.
- Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Науч. мир, 2002. – 184 с.

Белый В.Ф. Стратиграфия и структуры Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – М.: Наука, 1977. – 171 с.

Беляев Л.С. Решение сложных оптимизационных задач в условиях неопределенности. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. – 128 с.

Беляев Л.С., Макаров А.А. Общий путь решения задач в условиях неопределенности // Вопросы построения АИСУ развитием ЕЭС. Т. 1. Учет неопределенности исходной информации. – Иркутск: Изд-во Сиб. энерг. ин-та, 1973. – С. 25–35.

Борисов А.Н., Крумберг О.А., Федоров И.П. Принятие решений на основе нечетких моделей: Примеры использования. – Рига: Зинатне, 1990. – 184 с.

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. – М.: Науч. мир, 2000. – 360 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. – 254 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамическая модель мобилизации рудных компонентов при образовании Pb-Zn жильных гидротермальных месторождений // Геохимия. – 1998. – № 2. – С. 166–183.

Брискин В.Л., Бадрак С.А., Туров В.П. Расчет равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем методом прямой минимизации потенциала Гиббса // Тезисы докл. V Всесоюз. шк. “Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий” (Новосибирск, 28 янв.–1 февр. 1985 г.). – Новосибирск, 1985. – Ч. II. – С. 79–83.

Бычков А.Ю., Матвеева С.С. Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау // Геохимия. – 2008. – № 9. – С. 934–954.

Вентцель Е.С. Исследование операций: задачи, принципы, методология. – М.: Наука, 1988. – 208 с.

Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1970. – 280 с.

Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 311 с.

Воцинин А.П., Сотиров Г.Р. Оптимизация в условиях неопределенности. – М.: Изд-во МЭИ (СССР); “Техника” (НРБ), 1989. – 224 с.

Галимзянов Р.Ф., Кусков О.Л. Имитационное моделирование диаграмм состояния минеральных систем // Геохимия. – 1988. – № 3. – С. 424–436.

Гаранин А.В., Шапкин А.И. Анализ точности математических моделей природных процессов на основе метода Монте-Карло // Геохимия. – 1984. – № 11. – С. 1775–1783.

Гаранин А.В., Шапкин А.И. Математическое моделирование физико-химических процессов с учетом погрешностей входных данных // Материалы 1-го Всесоюз. симпозиума “Термодинамика в геологии” (Суздаль, 12–14 марта 1985 г.). – Черноголовка, 1985. – Т. 2. – С. 172–173.

Гаррелс Р.М. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. – М.: Наука, 1975. – 47 с.

Гаськова О.Л., Букаты М.Б. Термодинамическое моделирование равновесий на межфазовой границе минерал/раствор методом минимизации свободной энергии Гиббса // Геоэкология. Инж. геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2008. – № 3. – С. 261–268.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: В 5 т. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / Отв. ред. С.Л. Шварцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.

Геря Т.В. Р–Т тренды и модель формирования гранулитовых комплексов докембрия: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – М., 1999. – 30 с.

Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.

Годлевский М.Н. Методы составления физико-химических диаграмм. – М.: Недра, 1965. – 89 с.

Грамм-Осипов Л.М. Физико-химические условия формирования океанских железомарганцевых конкреций и корок: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Иркутск, 1991. – 300 с.

Графчиков А.А., Фонарев В.И. Гранат-ортопироксен-плаггиоклаз-кварцевый геобарометр (экспериментальная калибровка) // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 312, № 5. – С. 1215–1217.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. – М.: Науч. мир, 2000. – 304 с.

Гричук Д.В., Абрамова Е.Е., Тутубалин А.В. Термодинамическая модель субмаринного колчеданного рудообразования в рециклинговой гидротермальной системе // Геология руд. месторождений. – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 3–19.

Гричук Д.В., Борисов М.В., Мельникова Г.Л. Термодинамическая модель гидротермальной системы в океанической коре: оценка эволюции состава раствора // Геология руд. месторождений. – 1985. – Т. 27, № 4. – С. 3–23.

Гуменюк В.А., Гундобин Г.М. Метасоматическая и рудная зональность одного из районов Приохотья // Формации гидротермально измененных пород и их отношение к рудам. – Владивосток: Ин-т тектоники и геофизики АН СССР, 1978. – С. 84–94.

Гундобин Г.М., Кравцова Р.Г. Минералого-геохимическая зональность золотосеребряных месторождений и критерии их оценки // Геология руд. месторождений. – 1984. – Т. 26, № 5. – С. 49–55.

Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. – М.: Недра, 1984. – 264 с.

Гусев В.А., Карпов И.К., Киселев А.И. Алгоритм построения иерархической дендрограммы кластер-анализом в геолого-геохимических приложениях // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1974. – № 8. – С. 61–67.

Даффин Р., Питерсон Э., Зепер К. Геометрическое программирование. – М.: Мир, 1972. – 312 с.

Детковская В.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Минимизация потенциала Гиббса гетерогенных мультисистем с учетом двусторонних ограничений на зависимые компоненты методом внутренних точек // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – С. 43–51.

Дикин И.И. Итеративное решение задач линейного и квадратичного программирования // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 174. – С. 747–749.

Дикин И.И., Зоркальцев В.И. Итеративное решение задач математического программирования. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980. – 144 с.

Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. – 185 с.

Дорогокупец П.И., Карпов И.К., Лашкевич В.В. и др. Изобарно-изотермические потенциалы минералов, газов и компонентов водного раствора в программном комплексе "Селектор" // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – С. 124–147.

Дроздовская А.А. Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли. – Киев: Наук. думка, 1990. – 208 с.

Дутова Е.М. Физико-химическое моделирование процессов взаимодействия подземных вод с горными породами в условиях зоны гипергенеза // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии: Труды Междунар. конференции, посвященной 75-летию юбилею гидрогеохимии. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – С. 248–254.

Ермольев Ю.М. Методы стохастического программирования. – М.: Наука, 1976. – 240 с.

Ермольев Ю.М., Ястремский А.И. Стохастические модели и методы в экономическом планировании. – М.: Наука, 1979. – 253 с.

Ершов Ю.А., Мушамбаров Н.Н. Кинетика и термодинамика биохимических и физиологических процессов. – М.: Медицина, 1990. – 208 с.

Жилинскас А., Шалтянис В. Поиск оптимума: компьютер расширяет возможности. – М.: Наука, 1989. – 125 с.

Заде Л. Понятие лингвистической переменной и его применение к принятию приближенных решений. – М.: Мир, 1976. – 168 с.

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. – М.: Наука, 1989. – 344 с.

Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н. Экспериментальное исследование биметасоматического скарнообразования. – М.: Наука, 1986. – 230 с.

Захаров М.Н., Кравцова Р.Г. Минералого-геохимические особенности малых интрузий и даек Эвенской группы золотосеребряных месторождений // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 2. – С. 92–104.

Захаров М.Н., Кравцова Р.Г. Геохимические типы меловых гранитоидов Северо-Востока России // Геохимия. – 1996. – № 6. – С. 507–516.

Зверев В.П. Энергетика гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза. – М.: Наука, 1983. – 136 с.

Злобинский Б.М., Иоффе В.Г., Злобинский В.Б. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 264 с.

Зойтендейк Г. Методы возможных направлений. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 176 с.

Зубков В.С. Термодинамическое моделирование системы С–Н–N–O–S в РТ-условиях верхней мантии. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2005. – 180 с.

Зубков В.С., Бычинский В.А., Карпов И.К., Степанов А.Н. Термодинамическая устойчивость мантийных углеводородов // Геология нефти и газа. – 2000. – № 2. – С. 59–63.

Зубков В.С., Степанов А.Н., Карпов И.К., Бычинский В.А. Термодинамическая модель системы С–Н в условиях высоких температур и давлений // Геохимия. – 1998. – № 1. – С. 95–101.

Казьмин Л.А., Халиуллина О.А., Карпов И.К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем, когда число фаз превышает число независимых компонентов в исходных условиях методом минимизации свободной энергии (Программа "Селектор") // Алгоритмы и программы. – 1975. – № 3. – С. 18–19.

Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

Карпов И.К. Локальный принцип и алгоритмы расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем // Докл. АН СССР. – 1972а. – Т. 205, № 1. – С. 209–212.

Карпов И.К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского // Докл. АН СССР. – 1972б. – Т. 205, № 5. – С. 1221–1224.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 247 с.

Карпов И.К., Дорогокупец П.И. Математическая модель оптимального согласования термодинамических свойств минералов // Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – С. 192–213.

Карпов И.К., Зубков В.С., Бычинский В.А., Артименко М.В. Детонация в мантийных потоках тяжелых углеводородов // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 6. – С. 754–762.

Карпов И.К., Кашик С.А., Лашкевич Г.И. Обратные физико-химические задачи расчета равновесий в открытых системах // Зап. ВМО. – 1981. – Ч. 110, вып. 4. – С. 421–428.

Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. – Иркутск: Ин-т геохимии, Ин-т земной коры СО АН СССР, 1971. – 385 с.

Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. – М.: Недра, 1976. – 255 с.

Карпов И.К., Трошина Г.М. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 167, № 3. – С. 693–695.

Карпов И.К., Чудненко К.В. Задача геотермобарометрии в условиях неустановившегося равновесия как обратная задача выпуклого программирования // Докл. РАН. – 2002. – Т. 385, № 3. – С. 401–405.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Артименко М.В. и др. Термодинамическое моделирование геологических систем методом выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40, № 7. – С. 971–988.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 4. – С. 3–21.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кашик С.А. Определение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования нитрат-иона по физико-химической модели озера Байкал // Докл. РАН. – 1996. – Т. 346, № 3. – С. 383–386.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Другов Г.М. Термодинамика открытых систем: феноменология Д.С. Коржинского и моделирование на ЭВМ // Геология и геофизика. – 1991. – № 11. – С. 13–19.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпitherмальных золотосеребряных месторождениях северо-востока России // Геология и геофизика. – 2001а. – Т. 42, № 3. – С. 393–408.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. – 2001б. – Т. 42. № 11. – С. 1207–1219.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Сутурин А.Н. Мегасистема контактово-инфильтрационного метасоматоза и ее расчет на ЭВМ // Геология и геофизика. – 1987. – № 11. – С. 57–64.

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

Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 519 с.

Кожов М.М. Очерки по байкаловедению. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1972. – 254 с.

Комплексная оптимизация тепловых систем / Под ред. Л.С. Попырина. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. – 318 с.

Копейкин В.А. Физико-химическая модель латеритного процесса // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – С. 61–80.

Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения Прибайкалья. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 164 с.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 184 с.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. – М.: Наука, 1982. – 104 с.

Кориковский С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. – М.: Наука, 1967. – 298 с.

Кочеткова Н.В., Гаврилов Н.Б., Дергачева Н.П. и др. Термодинамическое моделирование процессов осаждения и растворения гипса в хлоридных растворах // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 889–894.

Кравцова Р.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю. Условия формирования золотосеребряных месторождений Северного Приохотья, Россия // Геология руд. месторождений. – 2003. – Т. 45, № 5. – С. 452–473.

Крайнов С.Р. Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США // Геохимия. – 1993. – № 5. – С. 685–695.

Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 255 с.

Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия. – 1992. – № 6. – С. 858–879.

Кумаган С. Горение. – М.: Мир, 1979. – 255 с.

Курепин В.А. Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия. – Киев: Наук. думка, 1981. – 160 с.

Кюнц Г.П., Крелле В. Нелинейное программирование. – М.: Сов. радио, 1965. – 304 с.

Льюс Р., Райфа Х. Игры и решения. Введение и критический обзор. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 642 с.

Мазухина С.И., Сандимиров С.С. Применение физико-химического моделирования для решения экологических задач Кольского Севера. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. – 106 с.

Макаров А.А., Мелентьев Л.А. Методы исследования и оптимизации энергетического хозяйства. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. – 274 с.

Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. – М.: Наука, 1968. – 200 с.

Маракушев А.А. Петрогенезис. – М.: Недра, 1988. – 293 с.

Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1972. – 195 с.

Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. – Киев: Наук. думка, 1978. – 151 с.

Методы и модели согласования иерархических решений / Под ред. А.А. Макарова. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1979. – 239 с.

Методы математического моделирования и оптимизации теплоэнергетических установок / Под ред. Г.Б. Левенталя, Л.С. Попырина. – М.: Наука, 1972. – 223 с.

Налимов В.В., Голикова Т.И. Логические основания планирования эксперимента. – М.: Металлургия, 1976. – 128 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин для геологов. – М.: Атомиздат, 1971. – 239 с.

Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каминский Е.С. Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. – Киев: Наук. думка, 1990. – 196 с.

Омельяненко Б.И. Околорудные гидротермальные изменения пород. – М.: Недра, 1978. – 215 с.

Павлов А.Л. Физико-химическое моделирование магматогенных флюидных рудообразующих систем. – Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1992. – 116 с.

Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия // Вод. ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 4. – С. 456–466.

Пальянова Г.А., Колоний Г.Р. Геохимическая подвижность Au и Ag в условиях гидротермального переноса и отложения (термодинамическое моделирование) // Геохимия. – 2007. – № 8. – С. 814–828.

Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. – М.: Наука, 1970. – 392 с.

Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. – М.: Наука, 1973. – 318 с.

Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 347 с.

Пилипенко Г.Ф. Геотермический режим и ресурсы термальных газов горы Янган-Тау в Башкирии // Геотермическое исследование и использование тепла Земли. – М.: Наука, 1966. – С. 304–310.

Поспелов Г.Л. Строение и развитие фильтрующих гидротермальных рудообразующих систем // Геология и геофизика. – 1962. – № 12. – С. 41–57.

Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. – 355 с.

- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1966. – 510 с.
- Рафальский Р.П. Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1978. – № 4. – С. 96–112.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1982. – 592 с.
- Ритман А. Вулканы и их деятельность. – М.: Мир, 1964. – 438 с.
- Рыженко Б.Н. Формы миграции и накопления химических элементов в гидротермальных флюидах // Геология руд. месторождений. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 179–216.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. Химическая характеристика (состав, рН, Eh) системы порода/вода. 1. Система гранитоиды/вода // Геохимия. – 1996. – № 5. – С. 436–454.
- Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. – М.: Мир, 1975. – 204 с.
- Синяков В.И. Основы теории рудогенеза. – Л.: Недра. Ленингр. отд-ние, 1987. – 192 с.
- Системный подход при управлении развитием электроэнергетики / Под ред. Л.С. Беляева, Ю.Н. Руденко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980. – 240 с.
- Скворцов В.А. Физико-химический анализ процессов редкометального рудообразования в докембрии Саяно-Байкальской горной области. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2008. – 283 с.
- Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1971. – Т. 1. – 1072 с.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
- Сухорученков А.Б., Трусов Б.Г. Влияние погрешностей свойств индивидуальных веществ на результаты расчетов параметров многокомпонентного равновесия // Тезисы докл. V Всесоюз. шк. “Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий” (Новосибирск, 28 янв.–1 февр. 1985 г.). – Новосибирск, 1985. – Ч. II. – С. 95–98.
- Таран Ю.А., Знаменский В.С., Юрова Л.М. Геохимическая модель гидротермальных систем вулкана Баранского (о-в Итуруп, Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 1995. – № 4–5. – С. 95–115.
- Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 144 с.
- Теоретические основы системных исследований в энергетике / Под ред. Л.С. Беляева, Ю.Н. Руденко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. – 334 с.
- Терехов М.И. Стратиграфия и тектоника южной части Омогонского массива. – М.: Наука, 1979. – 114 с.
- Третьяков Г.А. Физико-химическое моделирование минералообразования в высокотемпературных флюидных системах // Геология и геофизика. – 1990. – № 12. – С. 70–77.
- Трухачев Р.И. Модели принятия решений в условиях неопределенности. – М.: Наука, 1981. – 256 с.

- Умитбаев Р.Б. Охотско-Чаунская металлогеническая провинция. – М.: Наука, 1986. – 286 с.
- Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. – М.: Мир, 1981. – 436 с.
- Файф У.С., Тернер Ф.И., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 414 с.
- Фингер М., Ли Е., Хелм Ф. и др. Влияние элементарного состава на детонационные свойства ВВ // Детонация и взрывчатые вещества. – М.: Мир, 1981. – С. 52–75.
- Фонарев В.И., Графчиков А.А., Конилов А.Н. Система согласованных минералогических термометров для метаморфических процессов // Физико-химический анализ процессов минералообразования. – М.: Наука, 1989. – С. 96–126.
- Френкель М.Я. О термодинамике, динамике и математическом моделировании геохимических систем // Геохимия. – 1992. – № 10. – С. 1401–1411.
- Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. – М.: Мир, 1983. – С. 264–308.
- Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. – М.: Мир, 1967. – 184 с.
- Хельгесон Г. Массообмен между минералами и гидротермальными растворами. – М.: Мир, 1982. – С. 451–480.
- Хорн Р. Морская химия. Структура воды и химия гидросферы. – М.: Мир, 1972. – 400 с.
- Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. – Киев: Наук. думка, 1967. – 254 с.
- Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Иркутск, 2007а. – 385 с.
- Чудненко К.В. Термодинамическая модель метасоматоза как открытой по Д.С. Коржинскому системы // Вестн. ИрГТУ. – Иркутск, 2007б. – № 1. – С. 67–71.
- Чудненко К.В., Авченко О.В. Моделирование процессов метасоматоза на основе метода минимизации термодинамических потенциалов Коржинского // Тихоокеанский рудный пояс: материалы новых исследований (к 100-летию Е.А. Радкевич). – Владивосток: Дальнаука, 2008. – С. 451–459.
- Чудненко К.В., Авченко О.В., Александров И.А. Оценка условий образования минеральных мегасистем методом термодинамического моделирования // Докл. РАН. – 2007. – Т. 416, № 4. – С. 538–542.
- Чудненко К.В., Артименко М.В., Бычинский В.А. и др. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала по двойственным решениям задачи термодинамического моделирования как задачи выпуклого программирования // Фундамент. проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия: Материалы междунар. науч. конф. (Томск, 3–7 сент. 2000 г.). Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – С. 448–452.
- Чудненко К.В., Детковская В.А., Карпов И.К. Математическая модель мегасистемы // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – С. 51–61.
- Чудненко К.В., Карпов И.К. Термодинамический расчет тепловых балансов геохимических процессов // Докл. АН СССР. – 1990а. – Т. 313, № 1. – С. 183–187.

Чудненко К.В., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование геохимических процессов с учетом тепловых балансов // Геология и геофизика. – 1990б. – № 8. – С. 71–79.

Чудненко К.В., Карпов И.К., Детковская В.А. Термодинамический расчет стабильности во взаимодействующей совокупности открытых систем // Геология и геофизика. – 1987. – № 4. – С. 67–72.

Чудненко К.В., Карпов И.К., Мазухина С.И. и др. Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 44–60.

Шарапов В.Н. Развитие эндогенных флюидных рудообразующих систем. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 144 с.

Шарапов В.Н. Динамика развития надастеносферных флюидных систем // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 459–470.

Шарапов В.Н., Ионе К.Г., Мазуров М.П. и др. Геокатализ и эволюция мантийно-коровых магматогенных флюидных систем. – Новосибирск: Акад. изд-во “Гео”, 2007. – 192 с.

Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 229, № 5. – С. 1224–1226.

Шваров Ю.В. О минимизации термодинамического потенциала открытой химической системы // Геохимия. – 1978. – № 12. – С. 1892–1895.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. – 1999. – № 6. – С. 646–652.

Шваров Ю.В., Жариков В.А., Жандарова Т.В. Расчет инфильтрационной метасоматической колонки на основе принципа локального равновесия // Геохимия. – 2000. – № 11. – С. 1139–1148.

Шоба В.Н., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в почвоведении. – Новосибирск: Изд-во СО РАСХН, 2004. – 180 с.

Шоба В.Н., Карпов И.К., Чудненко К.В. Расчет стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования поливалентных катионов веществ // Геология и геофизика. – 1992. – № 6. – С. 141–148.

Юдин Д.Б. Математические методы управления в условиях неполной информации. – М.: Сов. радио, 1974. – 399 с.

Юдин Д.Б. Задачи и методы стохастического программирования. – М.: Сов. радио, 1979. – 392 с.

Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ. – М.: Мир, 1973. – 352 с.

Aja S.U., Wood S.A., Williams-Jones A.E. On estimating the thermodynamic properties of silicate minerals // Europ. J. Mineral. – 1992. – V. 4. – P. 1251–1263.

Anderson G.M. Error propagation by the Monte Carlo method in geochemical calculations // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1976. – V. 40. – P. 1533–1538.

Barton P.B., Bethke P.M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits // Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper. – 1963. – V. 1. – P. 171–185.

Berg J.H. Regional geobarometry in the contact aureoles of the anorthositic Nain complex, Labrador // J. Petrol. – 1977. – V. 18, N 3. – P. 399–430.

Berman R.G. A thermodynamic model for multicomponent melt with application to the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: Ph.D. thesis. – Vancouver, Canada, 1983. – 178 p.

Berman R.G. Internally – consistent thermodynamic data for mineral in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *J. Petrol.* – 1988. – V. 29, N 2. – P. 455–522.

Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1985. – V. 89. – P. 168–183.

Berner U.R. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment // *Waste Management.* – 1992. – V. 12. – P. 201–219.

Bethke C.M. Geochemical reaction modeling. Concepts and applications. – N.Y.: Oxford Univ. Press, 1996. – 310 p.

Bhattacharya A., Mohanty L., Maji A. et al. Non-ideal mixing in the phlogopite-annite binary: constraints from experimental data on Mg-Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet geothermometer // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1992. – V. 111. – P. 87–93.

Bloom M.S., Gu Y., Wadsley M.W. Thermodynamic modelling of geochemical processes: The CSIRO-Monach thermochemistry System // *Water-Rock Interaction.* – Rotterdam: Balkema, 1992. – P. 1065–1069.

Boll R.H. Calculation of complex equilibrium with unknown number of phases // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 34, N 4. – P. 1108–1110.

Boydton F.P. Chemical equilibrium in multicomponents polyphase systems // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 32. – P. 1880–1881.

Breedveld G.J.E., Prausnitz J.M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressures (Supplementary Notes and Detailed Tables). – N.Y., 1972. – (Microfiche Publ., Doc. N 022105 of NAPS). – 52 p.

Breedveld G.J.E., Prausnitz J.M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressure // *AIChE J.* – 1973. – V. 19. – P. 783–796.

Brinkley S.R. Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents // *J. Chem. Phys.* – 1946. – V. 14, N 9. – P. 563–564.

Brinkley S.R. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents // *J. Chem. Phys.* – 1947. – V. 15, N 2. – P. 107–110.

Burnham C.W., Davis N.F. The role of H_2O in silicate melts. I. P - V - T relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ to 10 kilobars and 1000 °C // *Amer. J. Sci.* – 1971. – V. 270. – P. 54–79.

Burnham C.W., Davis N.F. The role of H_2O in silicate melts: II. Thermodynamic and phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$ to 10 kilobars, 700 °C to 1100 °C // *Amer. J. Sci.* – 1974. – V. 274. – P. 902–940.

Capitani C., Brown T.H. The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1987. – V. 51. – P. 2639–2652.

Carswell D.A., Gibb F.G.F. Geothermometry of garnet lherzolite nodules with special reference to those from the kimberlites of Northern Lesotho // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1980. – V. 74, N 4. – P. 403–416.

Castillo J., Grossmann I.E. Computation of phase and chemical equilibria // *Comput. and Chem. Eng.* – 1981. – V. 5. – P. 99–108.

Chase M.W. (Jr.), Davies C.A., Downey J.R. (Jr.) et al. JANAF thermodynamical tables third edition // J. Phys. and Chem. Reference Data. – 1985. – V. 14, supp. 1. – Pt 1. – 926 p.; pt 2. – 1856 p.

Chatterjee N.D., Kruger R., Haller G., Olbricht W. The Bayesian approach to an internally consistent thermodynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams // Contrib. Mineral. and Petrol. – 1998. – V. 133, N 1–2. – P. 149–168.

Chatterjee N.D., Miller K., Olbricht W. Bayes estimation: a novel approach to derivation of internally consistent thermodynamic data for minerals, their uncertainties, and correlations. Pt II: Application // Phys. and Chem. Miner. – 1994. – V. 21. – P. 50–62.

Chen C.H. A method for estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15 K // Amer. J. Sci. – 1975. – V. 275. – P. 801–807.

Chermak J.A., Rimstidt J.D. Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 and ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions // Amer. Mineral. – 1989. – V. 74. – P. 1023–1031.

Chermak J.A., Rimstidt J.D. Estimating the free energy of formation of silicate minerals at high temperatures from the sum of polyhedral contribution // Amer. Mineral. – 1990. – V. 75. – P. 1376–1380.

Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinskii V.A., Kulik D.A. Current status of the SELEKTOR software package // Water-Rock Interaction: Proc. of the 8th Inter. Symp. – Vladivostok, 1995. – P. 725–727.

Chudnenko K.V., Karpov I.K., Kulik D.A. A high-precision IPM-2 minimization module of GEM-Selektor v.2-PSI Program Package for Geochemical Thermodynamic Modeling. – Switzerland, 2002. – 74 p. – (PSI Techn. Report; TM-44-02-06).

Chudnenko K.V., Karpov I.K., Kulik D.A. et al. GEM uncertainty space approach for sensitivity analysis of solid-aqueous chemical equilibrium models: a pilot study. – Switzerland, 2004. – 93 p. – (PSI Techn. Report; TM-44-04-01).

Criscenti L.J., Laniak G.F., Erikson R.L. Propagation of uncertainty through geochemical code calculations // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1996. – V. 60. – P. 3551–3568.

Delany J.M., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 kb and >800 °C // Amer. J. Sci. – 1978. – V. 278, N 5. – P. 638–686.

Dennis J.B. Mathematical programming and electrical networks. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1959. – 216 p.

Dolejs D., Wagner T. Thermodynamic modeling of non-ideal mineral-fluid equilibria in the system Si–Al–Fe–Mg–Ca–Na–K–H–O–Cl at elevated temperatures and pressures: Implications for hydrothermal mass transfer in granitic rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2008. – V. 72. – P. 526–553.

Dorn W.S. Variational principles for chemical equilibrium // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 32. – P. 1490–1492.

Drummond S.E., Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems // Econ. Geol. – 1985. – V. 80. – P. 126–147.

Elkins L.T., Grove T.L. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models // Amer. Mineral. – 1990. – V. 75. – P. 544–559.

Eriksson G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. III: SOLGAS, a computer program for calculating the composition and heat condi-

tion of an equilibrium mixture // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – V. 25, N 7. – P. 2651–2658.

Eriksson G. Thermodynamic studies of high equilibria. XII: SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems // *Chem. Scripta.* – 1974. – N 8. – P. 100–103.

Eriksson G., Hack K. ChemSage – A computer program for the calculation of complex chemical equilibria // *Metallurg. Trans.* – 1990. – V. 21B. – P. 1013–1023.

Eriksson G., Rozen E. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. VIII: General equations for the calculation of equilibria in multiphase systems // *Chem. Scripta.* – 1973. – V. 4. – P. 193–194.

Falkner K.K., Measures C.I., Herbelin S.E. et al. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal // *Limnol. Oceanogr.* – 1991. – V. 36. – P. 413–423.

Gammons C.H., Williams-Jones A.E. Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment // *Econ. Geol.* – 1997. – V. 62. – P. 45–59.

Ghiorso M.S. Chemical mass transfer in magmatic processes: I. Thermodynamic relations and numerical algorithms // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1985. – V. 90. – P. 107–120.

Ghiorso M.S. Modelling Magmatic Systems: Thermodynamic relations: Reviews in Mineralogy. Thermodynamic modelling of geological materials // *Mineral, Fluids and Melts.* – 1987. – V. 17. – P. 443–465.

Ghiorso M.S. Algorithms for the estimation of phase stability in heterogeneous thermodynamic systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1994. – V. 58. – P. 5489–5501.

Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. A regular solution model for meta-aluminous silicate liquids: applications to geochemistry, immiscibility and the source regions of basic magmas // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1980. – V. 71, N 4. – P. 323–342.

Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. Chemical mass transfer in magmatic processes. II: Applications in equilibrium crystallization, fractionation and assimilation // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1985. – V. 90, N 2–3. – P. 121–141.

Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. Modeling magmatic system: Petrological applications // *Revs. Mineral.* – 1987. – V. 17. – P. 467–499.

Ghiorso M.S., Sack R.O. Thermochemistry of the oxide minerals // *Revs. Mineral.* – 1991. – V. 25. – P. 221–264.

Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic processes. IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 1995. – V. 119. – P. 197–212.

Gottschalk M. Internally consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--FeO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O--H}_2\text{O--CO}_2$ // *Europ. J. Mineral.* – 1997. – V. 9. – P. 175–223.

Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J. et al. Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. – Paris: NEA OECD, 2003. – P. 333–388.

Gustafson P. An evolution of thermodynamic properties and the *PT* phase diagram of carbon // *Carbon.* – 1986. – V. 24, N 2. – P. 169–176.

- Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S.* NBS/NRC Steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid of water in SI units. - N.Y.: McGraw-Hill, 1984. - 318 p.
- Haas J.L.* Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H_2O component in boiling NaCl solutions. Preliminary steam tables for NaCl solutions // *Geol. Surv. Bull.* - 1976. - N 1421-A. - 73 p.
- Haas J.L., Fisher J.R.* Simultaneous evaluation and correlation of thermochemical data // *Amer. J. Sci.* - 1976. - V. 276, N 4. - P. 525-545.
- Haas J.L., Shock E.L., Sassani D.* Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties complexes of rare earth elements at high pressures and temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1995. - V. 59. - P. 4329-4350.
- Hackler R.T., Wood B.J.* Experimental determination of Fe and Mg exchange between garnet and olivine and estimation of Fe-Mg mixing properties in garnet // *Amer. Mineral.* - 1989. - V. 74. - P. 994-999.
- Harris N.B.W., Holt R.W., Drury S.A.* Geobarometry, geothermometry and late archaean geotherms from the granulite facies terrain of South India // *J. Geol.* - 1982. - V. 90, N 5. - P. 509-527.
- Harvie C.E., Greenberg J.P., Weare J.H.* A chemical equilibrium algorithm for highly non-ideal multiphase systems: free energy minimization // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1987. - V. 51, N 5. - P. 1045-1057.
- Harvie C.E., Moller N., Weare J.H.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1984. - V. 48, N 4. - P. 723-751.
- Harvie C.E., Weare J.H.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO-H₄O₂ systems from zero to high concentrations at 25 °C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1980. - V. 44, N 7. - P. 981-997.
- Heald E.F., Naughton J.J.* Calculation of chemical equilibria in volcanic system by means of computers // *Nature.* - 1962. - V. 193. - P. 642-644.
- Hedenquist J.W., Aoki M., Shinohara H.* Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic-hydrothermal system of Satsuma Iwojima volcano // *Geology.* - 1994. - V. 22. - P. 585-588.
- Helgeson H.C.* Solution chemistry and metamorphism // *Researches in Geochemistry.* - N.Y.: John Wiley, 1967. - V. II. - P. 362-404.
- Helgeson H.C.* Evaluation of irreversible reaction on geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1968. - V. 32. - P. 853-877.
- Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* - 1969. - V. 267. - P. 729-804.
- Helgeson H.C.* A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems // *Geol. Soc. Amer. Paper.* - 1970. - V. 3. - P. 155-186.
- Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A.* Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1970. - V. 34. - P. 569-592.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // *Amer. J. Sci.* - 1978. - V. 278A. - P. 1-229.

Helgeson H.C., Garrels R.M., Mackenzie F.T. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions // *II Appl. Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1969. – V. 33, N 4. – P. 455–481.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // *Amer. J. Sci.* – 1981. – V. 281. – P. 1249–1516.

Helgeson H.G., Knox A.M., Owens C.E., Shock E.L. Petroleum, oil field waters and authigenic minerals assemblages: Are they metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57, N 14. – P. 1955–1964.

Hemingway B.S., Haas J.L., Robinson G.R. Thermodynamic properties of selected minerals in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geol. Surv. Bull.* – 1982. – V. 1544. – 70 p.

Hemley J.J., Meyer C., Richter D.H. Some alteration reaction in the system $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ // *Geol. Surv. Res. Prof. Paper.* – 1961. – V. 424D, N 408.

Holland T.J.B. The dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: a review and a predictive model // *Amer. Mineral.* – 1989. – V. 74. – P. 5–13.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results // *J. Metamorph. Geol.* – 1985. – V. 3. – P. 343–370.

Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system $\text{K}_2\text{O--Na}_2\text{O--CaO--MgO--MnO--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--C--H}_2\text{--O}_2$ // *J. Metamorph. Geol.* – 1990. – V. 8. – P. 89–124.

Holland T.J.B., Powell R. Plagioclase feldspars: activity-composition relations based upon Darken's Quadratic Formalism and Landau theory // *Amer. Mineral.* – 1992. – V. 77. – P. 53–61.

Holland T.J.B., Powell R. An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // *J. Metamorph. Geol.* – 1998. – V. 16. – P. 309–344.

Holloway J.R., Reese R.L. The generation of $\text{N}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ fluids for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C–O–H–N system // *Amer. Mineral.* – 1974. – V. 59, N 5–6. – P. 587–597.

Hummel W., Berner U., Curti E. et al. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01. Univ. Publ. / uPUBLISH.com. – 2002. – 565 p.

Jakobsson S., Oskarsson N. Experimental determination of fluid compositions in the system C–O–H at high P and T and low f_{O_2} // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1990. – V. 54. – P. 355–362.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C // *Comput. Geosci.* – 1992. – V. 18. – P. 899–947.

Kandiner H.J., Brinkley S.R. Calculation of complex equilibrium relations // *Ind. and Eng. Chem.* – 1950. – V. 42. – P. 850–855.

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // Amer. J. Sci. – 1997. – V. 297. – P. 767–806.

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // Amer. J. Sci. – 2002. – V. 302, N 4. – P. 281–311.

Kharaka Y.K., Gunter W.D., Aggarwal P.K. et al. SOLMINEQ.88: Computer program for geochemical modeling of Water–Rock Interactions // U.S. Geol. Surv. Water Resour. Investig. Rep. 88-4227. – 1988. – 420 p.

Kiefer J. Optimum designs in regression problems, II // Ann. Math. Statistics. – 1961. – V. 32. – P. 298–325.

Kiefer J. Optimal design: variation in structure and performance under change of criterion // Biometrika. – 1975. – V. 62. – P. 277–288.

Knapp R.B. Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock system // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 533, N 8. – P. 1955–1964.

Kohn M.J., Spear F.S. Two new geobarometers for garnet amphibolites, with applications to southeastern Vermont // Amer. Mineral. – 1990. – V. 75. – P. 89–96.

Krupp R.E., Seward T.M. Transport and deposition of metals in the Rotokawa geothermal system, New Zealand // Miner. Depos. – 1990. – V. 25. – P. 73–81.

Kulik D.A. Thermodynamic properties of surface species at the mineral-water interface to hydrothermal conditions: A Gibbs energy minimization single-site triple-layer model of rutile in NaCl electrolyte to 250 °C // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2000. – V. 64. – P. 3161–3179.

Kulik D.A. A Gibbs energy minimization approach to model sorption equilibria at the mineral-water interface: Thermodynamic relations for multi-site-surface complexation // Amer. J. Sci. – 2002. – V. 302. – P. 227–279.

Kulik D.A. Dual-thermodynamic estimation of stoichiometry and stability of solid solution end members in aqueous-solid solution systems // Chem. Geol. – 2006. – V. 225. – P. 189–212.

Kulik D.A., Kersten M. Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, End-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – P. 3017–3026.

Kulik D.A., Kersten M., Heiser U., Neumann T. Application of Gibbs energy minimization to model early-diagenetic solid-solution equilibria involving authigenic rhodochrosites in anoxic Baltic Sea sediments // Aquatic Geochem. – 2000. – V. 6. – P. 147–199.

La Iglesia A., Felix J.F. Estimation of thermodynamic properties of mineral carbonates at high and low temperatures from the sum of polyhedral contributions // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1994. – V. 58. – P. 3983–3991.

Lange R.L., Carmichael I.S.E. Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility // Revs. Mineral. – 1990. – V. 24. – P. 25–64.

Lasaga A.C. Rate laws of chemical reactions // Revs. Mineral. – 1981. – V. 8. – P. 1–68.

Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S. et al. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical

Association, Commission on New Minerals and Mineral Names // Can. Mineral. – 1997. – V. 35. – P. 219–246.

Lee B.I., Kesler M.G. Generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding // AIChE J. – 1975. – V. 21. – P. 510–527.

Levine H.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – P. 3049–3050.

Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances. – N.Y.; L.: McGraw-Hill Book Company, 1923. – P. 556–568.

Lichtner P.C. The quast-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1988. – V. 52, N 1. – P. 143–165.

Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high temperature heat content data // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – V. 54, N 8. – P. 3243–3246.

Mironenko M.V., Akinfiev N.N., Melikhova T.Yu. GEOCHEQ – the complex for thermodynamic modeling of geochemical systems // Herald of DGGGMS RAS. – 2000. – V. 25(15). – P. 96–98.

Murnaghan F.D. Finite deformation of an elastic solids. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1951. – 140 p.

Neck V., Fanghänel Th., Kim J.I. Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden. – Wiss. Bericht FZKA 6110, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998. – 108 p.

Newton R.C., Haselton H.T. Thermodynamics the of garnet-plagioclase- Al_2SiO_5 –quartz geobarometer // Thermodynamic of minerals and melts / Ed. by R.C. Newton, A. Navrotsky, B.J. Wood. – N.Y.: Spinger, 1981. – P. 131–147.

Nicholls J. A simple model for estimating the solubility of H_2O in magmas // Contrib. Mineral. and Petrol. – 1980. – V. 74. – P. 211–220.

Nordstrom D.K., Ball J.W. Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytical errors // Sci. Geol. Bull. – 1989. – V. 42. – P. 269–280.

Nordstrom D.K., Plummer L.N., Wigley T.M.L. et al. A comparison of computerized chemical modes for equilibrium calculations in aqueous systems // Chemical modelling in aqueous systems: Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. – 1993. – P. 857–892.

Nriagu J.D. Thermochemical approximations for clay minerals // Amer. Mineral. – 1975. – V. 60. – P. 834–839.

Oliver R.C., Stephanou S.E., Baier R.W. Calculating free energy minimization // Chem. Eng. Sci. – 1962. – V. 69. – P. 121–128.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (version 2). USGS Water Resour. Investigation Rep. – 1999. – P. 99–4259.

Parks J.M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems // J. Geol. – 1966. – V. 74. – P. 703–715.

Parks G.A. Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C // Amer. Mineral. – 1972. – V. 57. – P. 1163–1189.

Pascal M.L., Anderson G.M. Speciation of Al, Si, and K in supercritical solutions: Experimental study and interpretation // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 53. – P. 1843–1855.

Plummer L.N. Geochemical modeling of water-rock interaction: past, present, future // Water-Rock Interaction. – Rotterdam: Balkema, 1992. – P. 22–33.

Pokrovskii V.A., Helgeson H.C. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--NaCl}$ // Amer. J. Sci. – 1995. – V. 295, N 10. – P. 1255–1342.

Powell R., Holland T.J.B. An internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: 1. Methods and a worked example // J. Metamorph. Geol. – 1985. – V. 4. – P. 327–342.

Powell R., Holland T.J.B. An internally consistent data set with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program // J. Metamorph. Geol. – 1988. – V. 6. – P. 173–204.

Powell R., Holland T.J.B. On the formulation of simple mixing models for complex phases // Amer. Mineral. – 1993. – V. 78. – P. 1174–1180.

Powell R., Holland T.J.B. Relating formulation of the thermodynamics of mineral solid solutions: activity modelling of pyroxenes, amphiboles and micas // Amer. Mineral. – 1999. – V. 84. – P. 1–14.

Powell R., Holland T. Course Notes for “THERMOCALC Workshop 2001: Calculating metamorphic Phase Equilibria” (on CD-ROM). – 2001. – (<http://www.earthsci.unimelb.edu.au/tpg/thermocalc/>).

Raju B.N., Krishnaswami C.S. Free energy minimization method for calculating thermodynamic equilibrium composition of chemical system // Ind. J. Technol. – 1966. – V. 4. – P. 99–100.

Ransom B., Helgeson H.C. A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite // Amer. J. Sci. – 1994. – V. 294. – P. 449–484.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. – N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977. – 592 p.

Richet P., Fiquet G. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // J. Geophys. Res. – 1991. – V. 96. – P. 445–456.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. – 1995. – V. 2131. – 461 p.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. – 1978. – V. 1452. – 456 p.

Robinson G.R. (Jr.), Haas J.L. (Jr.). Heat capacity, relative enthalpy and calorimetric entropy of silicate minerals: an empirical method of prediction // Amer. Mineral. – 1983. – V. 68. – P. 541–553.

Roddick J.C. Generalized numerical error analysis with applications to geochronology and thermodynamics // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1987. – V. 51. – P. 2129–2135.

Rosen J.B. The Gradient Projection Method for Nonlinear Programming. Pt 1. Linear constraints // J. Soc. Indust. and Appl. Math. – 1960. – V. VIII, N I. – P. 181–217.

Saxena S.K., Eriksson G. Theoretical computation of mineral assemblages in pyrolite and leucolite // J. Petrology. – 1983. – V. 24, N 4. – P. 538–555.

Saxena S.K., Fei Y. High pressure and high temperature fluid fugacities // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1987. – V. 51. – P. 783–791.

Saxena S.K., Fei Y. The pressure-volume-temperature equation of hydrogen // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1988. – V. 52. – P. 1195–1196.

Schecher W.D., Driscoll C.J. An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations // *Water Resour. Res.* – 1987. – V. 23. – P. 525–534.

Schecher W.D., Driscoll C.J. An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models: the effect of uncertainty in measured chemical components // *Water Resour. Res.* – 1988. – V. 24. – P. 533–540.

Shapiro N.Z., Shapley L.S. Mass action law and the Gibbs free energy function // *J. Soc. Indust. and Appl. Math.* – 1965. – V. 16, N 2. – P. 353–375.

Shi P., Saxena S.K., Eriksson G. Thermodynamic calculations of heterogeneous equilibria in the hydrothermal systems // *Proc. of the 4th Intern. Symp. on Hydrothermal Reactions.* – Nancy, France, 1993. – P. 181–184.

Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites // *Icarus.* – 1967. – V. 6, N 2. – P. 143–174.

Shinohara H., Hedenquist J.W. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast Porphyry Cu–Au Deposit, Philippines // *J. Petrol.* – 1997. – V. 38, N 12. – P. 1741–1752.

Shinohara H., Kazahaya K. Degassing processes related to magma-chamber crystallization // *Mineral. Ass. Can. Short Course.* – 1995. – V. 23. – P. 47–70.

Shinohara H., Kazahaya K., Lowenstern J.B. Volatile transport in a convecting magma column: Implications for porphyry Mo mineralization // *Geology.* – 1995. – V. 23, N 12. – P. 1091–1094.

Shock E.L. Organic acids in hydrothermal solutions: Standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* – 1995. – V. 295. – P. 496–580.

Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1988. – V. 52. – P. 2009–2036.

Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: standard partial molal properties of organic species // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1990. – V. 54. – P. 915–945.

Shock E.L., Koretsky C.M. Metal-organic complexes in geochemical processes: Calculation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous acetate complexes at high pressure and temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57. – P. 4899–4922.

Shock E.L., Koretsky C.M. Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressure and temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59. – P. 1497–1532.

Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W. et al. Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radius to 1000 °C and 5 kbar // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 803–826.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1997. – V. 61. – P. 907–950.

Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide // Australian Geological Survey organisation. – Canberra, 1999. – 56 p.

Silva R.J., Bidoglio G., Rand M.H. et al. Chemical Thermodynamics of Americium. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 374 p.

Slaughter M. Chemical binding in silicate mineral. 1. Model for determining crystal-chemical properties // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1966. – V. 30. – P. 299–313.

Spósito G. The polymer model of thermochemical clay mineral stability // *Clays and Clay Mineral.* – 1986. – V. 34. – P. 198–203.

Stull D.R., Westrum E.F. (Jr.), Sinke G.C. The chemical thermodynamics of organic compounds. – N.Y.: Wiley, 1969. – 960 p.

Su C., Harsh J.B. Gibbs free energies of formation at 298 K for imogolite and gibbsite from solubility measurements // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1994. – V. 58. – P. 1667–1677.

Sverjensky D.A. Prediction of Gibbs free energies of calcitetype carbonates and the equilibrium distribution of trace element between carbonates and aqueous solutions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1984. – V. 48. – P. 1127–1134.

Sverjensky D.A., Molling P.A. A linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions // *Nature.* – 1992. – V. 356. – P. 231–234.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1997. – V. 61. – P. 1359–1412.

Tagirov B.R., Zotov A.V. An experimental study of hydrochloric acid ionization at 400–500 °C and 500–2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq) at temperatures of 25–700 °C and pressures to 4 kbars // *Proc. of the 8th Intern. Symp. on Water–Rock Interaction: WRI-8 (Vladivostok, 15–19 Aug., 1995).* Rotterdam: A.A. Balkema, 1995. – P. 837–840.

Tanger J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes // *Amer. J. Sci.* – 1988. – V. 288. – P. 19–98.

Tardy Y., Duplay J. A method of estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1992. – V. 56. – P. 3007–3029.

Tardy Y., Garrels R.M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1974. – V. 38. – P. 1101–1116.

Thoenen T., Kulik D. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 for GEM-Selektor v.2-PSI modelling code: Release 28-02-03, 2003. – 43 p. – (PSI Techn. Note; TM-44-03-04).

Ulbrich H.H., Merino E. An examination of standard enthalpies of selected minerals in the system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--H}_2\text{O}$ // *Amer. J. Sci.* – 1974. – V. 274. – P. 510–542.

Varadachari C., Kudrat M., Ghosh K. Evaluation of standard free energies of formation of clay minerals by an improved regression method // *Clays and Clay Mineral.* – 1994. – V. 42. – P. 298–307.

Vieillard Ph. How do uncertainties of structure refinements influence the accuracy of the prediction of enthalpy of formation? Examples on muscovite and natrolite // *Phys. Chem. Mineral.* – 1995. – V. 22. – P. 428–436.

Vieillard Ph., Tardy Y. Estimation of enthalpies of formation of minerals based on their refined crystal structures // Amer. J. Sci. – 1988. – V. 288. – P. 997–1040.

Vidal O. Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and clays in thermal gradient // Europ. J. Mineral. – 1997. – V. 9, N 1. – P. 123–140.

Vidale R. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands // Amer. J. Sci. – 1969. – V. 267, N 8. – P. 857–874.

Waldbaum D.R. Temperature changes associated with adiabatic decompression in geological processes // Nature. – 1971. – V. 232. – P. 545–547.

Wales S.M. Phase equilibria in chemical engineering. Pt I, II. – Boston: Butterworth, 1985. – 664 p.

White W.B. Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – P. 4171–4175.

White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28. – P. 751–755.

Wilcox D.E., Bromley R.A. Computer estimation of heat and free energy of formation for simple inorganic compound // Indust. and Eng. Chem. – 1963. – V. 55. – P. 32–39.

Woods T.L., Garrels R.M. Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials: An uncritical summary. – N.Y.; Oxford: Oxford Univ. Press, 1987. – 270 p.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Indust. – 1988. – V. 83. – P. 27–121.

Zelevnik F.J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria // Indust. and Eng. Chem. – 1968. – V. 60. – P. 27–57.

Zen E-an. The phase equilibrium calorimeter, the petrogenetic grid, and a tyranny of numbers // Amer. Mineral. – 1977. – V. 62. – P. 189–204.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	9
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРИРОДНЫХ СИСТЕМАХ	14
1.1. Методы термодинамического моделирования	—
1.2. Теоретическое представление необходимых и достаточных условий минимизации термодинамических потенциалов	19
1.3. Вычислительные алгоритмы минимизации	23
1.4. Программное обеспечение	27
1.5. Геохимические приложения	31
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ АППАРАТА ВЫПУКЛОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ	32
2.1. Минимизация шести термодинамических потенциалов в геохимических системах	—
2.1.1. Основные определения	33
2.1.2. Минимизация энергии Гиббса	36
2.1.2.1. Необходимые и достаточные условия минимума свободной энергии Гиббса на множестве балансовых ограничений как условие Куна–Таккера задачи выпуклого программирования	38
2.1.2.2. Множество L_S	41
2.1.2.3. Фазовый критерий f_α	42
2.1.3. Минимизация других термодинамических потенциалов	46
2.1.3.1. Основные соотношения	48
2.1.3.2. Минимизация энергии Гельмгольца	49
2.1.3.3. Минимизация отрицательной энтропии в изохорных условиях и заданной внутренней энергии	51
2.1.3.4. Минимизация S_p , U и H	53
2.1.3.5. Существование решений задачи	54
2.2. Термодинамическое моделирование открытых систем	56
2.2.1. Открытые по Коржинскому системы	57
2.2.2. Многорезервуарная динамика	62
2.2.2.1. Основные положения	63
2.2.2.2. Базовая структура модели динамической мегасистемы	67
2.2.2.3. Два алгоритма имитационного моделирования резервуарной динамики	71
2.3. Обратные физико-химические задачи	73
2.3.1. Задача геотермобарометрии	74
2.3.2. Задача определения неизвестных термодинамических характеристик зависимых компонентов	78

2.3.2.1.	Расчет свободной энергии образования Гиббса компонентов небазовой подсистемы по их известным содержаниям	79
2.3.2.2.	Расчет свободной энергии образования Гиббса компонентов водного раствора	80
2.3.2.3.	Определение концентраций компонентов раствора небазовой подсистемы по их известным изобарно-изотермическим потенциалам	81
2.3.2.4.	Вычисление метастабильных изобарно-изотермических потенциалов и коэффициентов активности зависимых компонентов в задачах с дополнительными ограничениями	82
2.4.	Термодинамическое моделирование в условиях неопределенности	83
2.4.1.	Проблема неопределенности в термодинамическом моделировании	—
2.4.1.1.	Постановка и решение задач в условиях неопределенности	84
2.4.1.2.	Разные аспекты проблемы неопределенности входных данных	87
2.4.1.3.	Погрешности исходной термодинамической информации	89
2.4.1.4.	Предшествующие работы	94
2.4.2.	Возможные подходы к решению задач в пространстве неопределенности	95
2.4.2.1.	Подходы, применяемые в задачах обоснования решения в условиях неопределенности	—
2.4.2.2.	Предлагаемый подход	98
2.4.3.	Минимизация энергии Гиббса с неопределенными входными данными	100
2.4.3.1.	Постановка задачи	—
2.4.3.2.	Формирование задачи и задание интервалов неопределенности	107
2.4.3.3.	Выбор представительного множества сочетаний исходных данных	—
2.4.3.4.	Минимизация и предварительный анализ решений	108
2.4.3.5.	Расчет оценочной матрицы	109
2.4.3.6.	Выбор вариантов по оценочной матрице	112
2.4.4.	Алгоритм моделирования в условиях неопределенности входной информации	115
2.4.4.1.	Группировка: уменьшение размерности пространства неопределенности	116
2.4.4.2.	Квантили: инструмент, позволяющий усилить критерии принятия решения	—
2.4.4.3.	Фильтры: “просеивание” полученных решений с использованием независимой информации	118
2.4.4.4.	Логическая схема алгоритма адаптивного моделирования в условиях неопределенности входных параметров	119
3.	ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС “СЕЛЕКТОР”	121
3.1.	Основные функциональные возможности	—
3.1.1.	Общие характеристики	—
3.1.2.	Структурная схема	123

3.2. Модуль минимизации свободной энергии методом математического программирования	128
3.2.1. Общая схема функционирования модуля минимизации . . .	130
3.2.1.1. Параметры управления вычислительным процессом	132
3.2.1.2. Вычисление числовых значений управляющих параметров МВТ в зависимости от массы системы	133
3.2.2. Стадия I: основные шаги и уравнения алгоритма минимизации свободной энергии	134
3.2.2.1. Расчет автоматического начального приближения модифицированным симплекс-методом.	136
3.2.2.2. Процедура ввода в область допустимых значений	—
3.2.2.3. Главная процедура минимизации МВТ.	138
3.2.2.4. Расширенный критерий стабильности фаз	140
3.2.3. Стадия II: модификация алгоритма для расчета с высокой точностью.	142
3.2.3.1. Основные источники неточностей расчета баланса масс	143
3.2.3.2. Особенности работы процедур минимизации	145
3.2.3.3. Контроль вычислений по двойственным расчетам	146
3.2.4. МВТ в сравнении с классическим методом Зойтендейка	147
3.2.5. Возможности выбора других нормирующих ограничений.	150
3.2.6. Вычисление коэффициентов активности и сходимость алгоритма в неидеальных системах	151
3.2.7. Диагностика аварийных ситуаций в алгоритме минимизации	153
3.3. Термодинамические свойства компонентов фаз-растворов	155
3.3.1. Газы и углеводородные жидкости	—
3.3.2. Компоненты водного раствора электролита	157
3.3.3. Расплавы	—
3.3.4. Твердые растворы	159
3.4. Процедуры расчета физико-химических параметров водного раствора на основе двойственных решений задач выпуклого программирования	165
3.4.1. Моляльность раствора	—
3.4.2. Расчет Eh	—
3.4.3. Расчет pH	166
3.5. Базы термодинамических данных	167
3.5.1. Типы баз термодинамических данных	—
3.5.1.1. Водные компоненты	169
3.5.1.2. Газы и жидкие углеводороды	170
3.5.1.3. Минералы и расплавы	—
3.5.2. Основные термодинамические функции	—
3.5.2.1. Термодинамические свойства минералов в системе Berman-1988	172
3.5.2.2. Термодинамические свойства минералов в системе Holland-1998	174
3.5.3. Внутрисистемное согласование основных термодинамических функций	175
3.5.4. Переаппроксимация уравнения теплоемкости	176
4. РЕШЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	179
4.1. Параметрическая минимизация термодинамических потенциалов	—
4.1.1. Простая водная двухфазная система с заданным объемом	180

4.1.2. Расчет тепловых балансов геологических процессов	182
4.1.2.1. Горение <i>n</i> -октана	183
4.1.2.2. Окисление и горение железа	184
4.1.3. Взрыв и детонация.	188
4.2. Открытые по Коржинскому системы: изобарический и изохори- ческий метасоматоз.	192
4.2.1. Кислотное выщелачивание биотит-гранатовых плагио- гнейсов.	—
4.2.2. Модель метасоматоза гранодиорита	195
4.3. Резервуарные модели.	197
4.3.1. Двухрезервуарная модель кварца в автоклаве	—
4.3.2. Перераспределение вещества в неизотермической колонке	199
4.3.3. Модели рудообразования	204
4.3.3.1. Формирование имитационной модели гидротер- мальной системы	206
4.3.3.2. Поток глубинных флюидов	208
4.3.3.3. Поток метеорных вод	—
4.3.3.4. Химический состав входных потоков	209
4.3.3.5. Базовая мультисистема.	—
4.3.3.6. Управляющие параметры имитационной модели	211
4.3.3.7. Реализация модели	212
4.3.3.8. Основные выводы.	220
4.4. Обратные задачи выпуклого программирования	221
4.4.1. Модели геотермобарометрии	—
4.4.1.1. Поиск <i>P–T</i> -параметров изолированных минерало- гических систем	—
4.4.1.2. Определение температуры и давления переслаиваю- щихся отложений метаморфической толщи	227
4.4.2. Согласование термодинамических свойств нитрат-иона	233
4.5. Решение задач в условиях неопределенности исходных данных	237
4.5.1. Неопределенность термодинамических параметров в систе- ме $\text{Ca-CO}_2\text{-N-H}_2\text{O}$	—
4.5.2. Расчет термодинамических характеристик в системе $\text{Am-Na-Cl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	247
4.5.3. Выводы.	257
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	261
ЛИТЕРАТУРА	263