

И. К. Карпов,
А. И. Киселев,
П. И. Дорогокупец

ТЕРМОДИНАМИКА
ПРИРОДНЫХ
МУЛЬТИСИСТЕМ
С ОГРАНИЧИВАЮЩИМИ
УСЛОВИЯМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

549.07

И. К. Карпов
А. И. Киселев
П. И. Дорогокупец

ТЕРМОДИНАМИКА
ПРИРОДНЫХ
МУЛЬТИСИСТЕМ
С ОГРАНИЧИВАЮЩИМИ
УСЛОВИЯМИ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук Ф. А. Летников



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1976



1558

В книге изложены теоретические основы моделирования на ЭВМ физико-химических природных процессов минералообразования с принципиально новой постановкой задач расчета химического равновесия: введением в исходные данные ограничивающих условий в виде системы линейных уравнений баланса масс, а также ряда других ограничений, определяемых характером изучаемой модели.

Эффективный качественный анализ условий термодинамического равновесия и стабильности природных мультисистем выполнен на основе единого подхода — последовательного приложения математической теории оптимального программирования.

Книга рассчитана на читателей, интересующихся физико-химическим моделированием на ЭВМ природных процессов минералообразования.



*Игорь Константинович Карлов,
Александр Ильич Киселев,
Петр Иванович Дорогокупец*

ТЕРМОДИНАМИКА ПРИРОДНЫХ МУЛЬТИСИСТЕМ
С ОГРАНИЧИВАЮЩИМИ УСЛОВИЯМИ

Редактор Л. И. Замулло. Художественный редактор М. Ф. Глазырина. Художник Е. Ф. Зайцев. Технический редактор А. В. Сурганова. Корректор Л. А. Гуринович.

Сдано в набор 31 марта 1975 г. Подписано в печать 15 декабря 1975 г. МН 02277. Формат 60 × 90/16. Бумага типографская № 2. 8,25 печ. л. 8,2 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ № 496. Цена 82 коп.

Издательство «Наука». Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, ул. Советская, 18. 4-я типография Издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, ул. Станиславского, 25.

Книга И. К. Карпова, А. И. Киселева и П. И. Дорогоуща «Термодинамика природных мультисистем. . . » посвящена теоретическим основам нового в геохимии и петрологии направления—физико-химическому моделированию на ЭВМ природных физико-химических процессов минералообразования.

Метод минимизации свободной энергии используется в геохимии, за исключением работ И. К. Карпова с сотрудниками, только для решения частной проблемы—расчета гомогенных газовых равновесий. Однако круг задач физической химии природного минералообразования не ограничивается расчетом химических равновесий в гомогенных газовых системах. В своих исследованиях геохимии постоянно встречаются с разнообразными задачами физической химии, постановка и численное решение которых не сводится к схемам расчета газовых равновесий, разработанным в химической технологии.

Постановка и численное изучение на ЭВМ различных физико-химических моделей в геохимии возможны на основе целенаправленного конструктивного изложения химической термодинамики природного минералообразования в терминах и понятиях математического аппарата оптимального программирования. Оно должно учитывать специфические особенности термодинамических моделей природных мультисистем, которым нельзя найти аналоги в химико-технологических и лабораторных системах. Этим условиям отвечает предлагаемая книга.

Авторы рассмотрели ключевые вопросы термодинамики природного минералообразования, изложенные с помощью математического аппарата оптимального программирования.

Разработка рациональной системы теоретико-множественной интерпретации природных мультисистем. Авторам удалось найти простой, гибкий и выразительный язык детального описания структурных особенностей минеральных мультисистем и их ограничений. Этот язык синтетически учитывает сложившиеся традиции обозначений в оптимальном программировании и химической термодинамике, а также требования формального представления, ориентируемого на систематическое использование ЭВМ.

Общий вывод уравнения экстремальности выпуклой функции изобарно-изотермического потенциала мультисистем на многограннике ограничений. Используя теорему Куна — Таккера, авторы дают исчерпывающую характеристику достаточных и необходимых условий химического равновесия в мультисистемах. Выведенные ими уравнения служат фундаментальной основой для построения алгоритмов и машинных программ.

Постановка физико-химической модели в природных мегасистемах (стабильных ассоциациях минеральных систем) в стационарных условиях. Эта модель дает законченное объяснение понятию открытой системы Д. С. Коржинского, рассматриваемой не изолированно, а в контексте своего физико-химического окружения.

Построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем на основе принципа частичного равновесия.

Построение математической модели эволюционной системы согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии. Здесь авторами решена проблема получения таких значений термодинамических свойств минералов, точность которых оказывается наилучшей в условиях объективно существующей неопределенности всей совокупности термодинамической информации, которой к настоящему времени располагает геохимия и петрология. Сейчас мы являемся свидетелями того, что, несмотря на бесспорное качественно принципиальное преимущество машинного моделирования, ручная техника «отстраивания» двух-, реже трехмерных диаграмм по методу Р. Гаррелса продолжает свое шествие по страницам научных публикаций в геохимии и петрологии. К сожалению, с помощью диаграммной методики делаются попытки решения сложных физико-химических проблем, например гидротермального рудообразования, что совершенно не соответствует ее «разрешающим возможностям». Графические построения могут дать наглядное изображение отдельных характеристик простых модельных систем. Однако с их помощью невозможно точно рассчитать равновесный состав даже для не слишком сложных систем и мультисистем. Необходимо обязательное использование методов физико-химического моделирования с помощью ЭВМ.

Можно надеяться, что предлагаемая книга поможет преодолеть неизбежные первоначальные трудности освоения новой методологии исследования физико-химических процессов, происходящих в земной коре и мантии.

Ф. А. Летников

До сих пор изложение термодинамики природного минералообразования следовало традиции, которая берет начало в классической работе Дж. Гиббса (Гиббс, 1950). В качестве основного аналитического аппарата использовался метод частного дифференцирования и обычные дифференциальные уравнения простого типа. Однако в последние годы стали необходимыми новые средства математического представления термодинамических соотношений в природных минеральных системах. Это связано с переходом от качественных термодинамических построений, элементарных расчетов равновесия моновариантных реакций и исчерпавшей себя диаграммной методики Р. Гаррелса и его последователей (Гаррелс, Крайст, 1968; Говоров, 1967; Коренбаум, 1970; Рафальский, 1973; Николаева, Германов, 1973; Павлов, 1973; Мельник, 1973; Колонин, Птицын, 1974; Krumbain, Garrels, 1952; Garrels, 1960) к новому мощному инструменту познания закономерностей природного минералообразования — моделированию на ЭВМ физико-химических процессов (Карпов и др., 1971; Хельгесон, 1967; Helgeson, 1967 а, б, 1968, 1974; Fritz, Tardy, 1974).

Систематическое применение ЭВМ предъявляет особые требования к математической формализации физико-химических моделей природных систем. Язык термодинамики природного минералообразования, сохраняя свою специфику, по необходимости должен стать более строгим и точным. В нем резко возрастает значение математических средств описания, постановки и решения задач.

Построение алгоритмов, разработка машинных программ, процесс программирования, исследование физико-химических моделей с точки зрения принципиальной возможности решений (без чего невозможно приступить к построению алгоритмов и составлению программ), качественное изучение основных свойств решения, численные процедуры — все эти и другие типичные вопросы «машинной технологии» решения задач так или иначе требуют новых средств математического описания, неизвестных или мало известных ранее геохимикам.

Следует иметь в виду, что решение с помощью ЭВМ задач, которые до этого успешно решались вручную, с научной точки

зрения малоэффективно. Качественно новому инструменту научных исследований должен соответствовать качественно новый уровень решаемых задач, характеризующихся более сложной инфраструктурой, большой размерностью, сложной композицией логических предписаний порядка решения в зависимости от комплекса вводимых условий, включением в исходные данные более детальной информации. Весьма характерно, что входная информация задается не только в виде систем уравнений — равенств, но также и в виде систем неравенств. Адекватное формальное изображение сложной структуры физико-химических моделей, которые ранее не рассматривались в геохимии и петрологии, также заставляет искать новые средства математического представления, не используемые геохимиками при диаграммной методике физико-химического моделирования.

Адекватной формой математического представления термодинамики природного минералообразования, учитывающей особенности моделирования на ЭВМ, является теория оптимального программирования — сравнительно новая и быстро развивающаяся область математики, возникшая в связи с различными задачами экономики и техники (Деннис, 1961; Зойтендейк, 1963; Карлин, 1964; Кюнц, Крелле, 1965; Карр, Хоув, 1966; Зуховицкий, Авдеева, 1967; Хедли, 1967; Ланкастер, 1972; Зангвилл, 1973).

В математических конструкциях оптимального программирования, как будет показано в предлагаемой книге, просматривается и отражается детальная термодинамическая структура природных минеральных систем различного типа с ограничивающими условиями в виде систем равенств и неравенств. Математический аппарат оптимального программирования служит не только конструктивным материалом построения термодинамически более содержательных, чем это было до сих пор, физико-химических моделей природного минералообразования и инструментом качественного анализа функционирования их свойств, но также и мощным, незаменимым средством численного изучения сложных физико-химических моделей с помощью ЭВМ.

Одно из важнейших достоинств изложения термодинамики природного минералообразования в терминах и понятиях оптимального программирования — ясность и точность, которую приобретают термодинамические понятия. Мы подчеркиваем экспликативную роль оптимального программирования в приложении к термодинамике природного минералообразования.

Для широкого и эффективного использования ЭВМ в физико-химических исследованиях в геохимии и петрологии необходимо знакомство геохимиков с новым изложением химической термодинамики природного минералообразования в терминах и понятиях оптимального программирования.

Привлечения математического аппарата в виде частных производных и простых дифференциальных уравнений недостаточ-

но для содержательной характеристики важнейших термодинамических понятий природных минеральных систем. Только с помощью оптимального программирования удается дать ясное, хорошо обозримое функциональное описание физико-химической модели стационарной совокупности минеральных систем как интегрального единства локально-равновесных участков. Многообразие внутренних взаимосвязей термодинамических параметров модели с графической¹ наглядностью просматривается в структуре ограничивающих условий, что позволяет на основе принципа двойственности оптимального программирования дать глубокую термодинамическую интерпретацию понятиям вполне подвижных и инертных компонентов, рассматриваемых одновременно на локальном уровне и на уровне большого объема горных пород, находящихся в условиях стационарной стабильности. Таким образом, объясняется загадочный для многих петрологов механизм стабилизации химических потенциалов вполне подвижных компонентов в природных системах открытого (по Д. С. Коржинскому) типа. Они регулируются не «богом из машины», а физико-химическими условиями равновесия и стабильности той минеральной среды, в которой находится данный локально-равновесный участок.

Конструктивные возможности математического аппарата оптимального программирования в приложении к химической термодинамике природного минералообразования заслуживают особого внимания. Мы хотели бы обратить внимание читателей и на эстетическую сторону изложения термодинамики природного минералообразования в терминах и понятиях математического аппарата оптимального программирования. Не может не привлечь удивительная простота и ясность фундаментальных термодинамических соотношений для природных мультисистем с различными типами ограничительных условий.

Цель предлагаемой книги — конструктивно изложить термодинамику природного минералообразования на языке оптимального программирования таким образом, чтобы читатель мог самостоятельно ориентироваться в теории и применить ее в практической работе.

После краткой исторической справки, пояснения и уточнения особенностей использования некоторых термодинамических терминов, приводится теоретико-множественная интерпретация природных мультисистем. Читателю нужно освоить используемые символы, обозначения и определения. Важно, в частности, понять, каким образом из простых определений можно формировать более сложные. Система теоретико-множествен-

¹ Композиция структурных элементов множества ограничений задачи минимизации стационарного функционала именно с графической наглядностью передает взаимосвязь термодинамических параметров физико-химической модели.

ной интерпретации природных мультисистем не просто список обозначений, а компактная и в то же время весьма содержательная запись специфических особенностей природных мультисистем. В ней учитываются требования используемого нами математического аппарата и представлений физико-химических моделей на таком языке, который был бы удобен для применения ЭВМ. Читателю следует обратить внимание на ряд тонких особенностей в системе определений, которые играют важную роль в постановочной части книги.

Рассмотрены условия равновесия в изобарно-изотермических мультисистемах и приведена характеристика основных свойств решения задачи минимизации изобарно-изотермического потенциала мультисистем на множестве ограничений в виде системы линейных уравнений баланса масс.

Раздел, посвященный расширению области приложения равновесной термодинамики, имеет принципиальное значение для понимания условий равновесия и стабильности в природных — открытых, по Д. С. Коржинскому, — системах.

На основе принципа частичного равновесия (Barton, Bethke, Toulmin, 1963; Helgeson, 1967 a, б, 1968; Карпов и др., 1971; Karpov, Kashik, 1974; Fritz, Tardy, 1974; Поспелов, 1973) строится алгоритм изучения необратимой эволюции природных мультисистем. Принцип частичного равновесия открывает большие возможности для практического изучения неравновесных процессов минералообразования, особенно процессов гипергенного выветривания и околорудного метасоматоза.

Аппарат оптимального программирования используется для построения математической модели эволюционной системы согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов и других веществ с данными экспериментальной петрологии. Этот раздел заинтересует всех геохимиков, занимающихся вопросами исходной термодинамической информации, необходимой для построения физико-химических моделей.

В приложении 1 описаны алгоритм и программа «Селектор — БЭСМ-4»¹, предназначенные для расчета сложных химических равновесий в мультисистемах с возможным участием одновременно твердой, газовой фаз и водного раствора.

¹ Программа «Селектор — БЭСМ-6» написана и отлажена Л. А. Казминым, О. А. Халиуллиной, И. К. Карповым. Новая модификация существенно расширена по сравнению с программой «Селектор — БЭСМ-4». В частности, в программу «Селектор — БЭСМ-6» введена процедура «Фугаз», позволяющая по приведенным параметрам любого газа (три-четыре характеристики в зависимости от области PT) рассчитывать с доступной на сегодняшний день точностью их коэффициенты активности в области 1600°C и 10 000 бар. Введены также дополнительные процедуры, обеспечивающие преодоление вычислительных трудностей, связанных с явлениями вырождения.

Векторно-матричные обозначения и термодинамические термины, соответствующие математическим объектам оптимального программирования, обозначаются в символах, являющихся традиционными для оптимального программирования. Необходимые сведения по линейной алгебре, элементам теории множеств, свойств выпуклых функций и оптимальному программированию можно получить в распространенных учебниках и руководствах (Кемени, Снелл, Томпсон, 1965; Атанс, Фабл, 1968; Зойтендейк, 1963; Гильдерман, 1968; Кюнц, Крелле, 1965; Данфорд, Шварц, 1962; Ланкастер, 1972; Карр, Хоув, 1966; Зангвилл, 1973; Хедли, 1967; Зуховицкий Авдеева 1967; Деннис, 1961; Коллатц, 1969; Карлин, 1964; Юдин, Гольштейн, 1964; Колмогоров, Фомин, 1968).

Авторы выражают глубокую благодарность заведующему лабораторией экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры СО АН СССР д-ру геол.-мин. наук Ф. А. Летникову за постоянную помощь и поддержку в работе.

ТЕОРЕТИКО-МНОЖЕСТВЕННАЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В науках о Земле метод минимизации был впервые применен Е. Ф. Хильдом и Д. Д. Найфтоном (Heald, Naughton, 1962) для расчета химического равновесия в гомогенных смесях вулканических газов. Аналогичная работа недавно сделана В. П. Волковым и Г. И. Рузайкиным (1971). Ю. Шимазу (Shimazu, 1967) использовал метод минимизации для расчета различных вариантов первичного состава планетных образований солнечной системы. Ими использовалась лишь вычислительная процедура наискорейшего спуска, первоначально предложенная У. Б. Вайтом и др. (White, Johnson, Dantzig, 1958) для расчета равновесного состава гомогенной газовой смеси и обобщенная затем на гетерогенные системы Ф. П. Байтоном (Boynnton, 1960). Ю. Шимазу при этом использовал модификацию наискорейшего спуска, предложенную Х. Б. Левиным (Levine, 1962). Каких-либо обобщений метода минимизации для расчета химических равновесий в сложных природных мультисистемах с соответствующими математическими, термодинамическими, алгоритмическими и программными разработками, учитывающими специфику природного минералообразования, этими исследователями не было сделано. Такая задача даже не ставилась, что помешало распространению метода минимизации в моделировании на ЭВМ природных физико-химических процессов минералообразования, поскольку задачи расчета химических равновесий, поставленные первоначально физико-химиками, работающими в области прикладной химии, преследовали определенные цели — найти более совершенный метод расчета химических равновесий в газовых смесях и плазме. С геохимической и петрологической точек зрения эта цель представляется ограниченной. Специфика природного минералообразования, как это показано в основополагающих работах Д. С. Коржинского, выражается в таких особенностях химической термодинамики, которые до Д. С. Коржинского не рассматривались в рамках традиционной химической термодинамики. Мы обнаружили, что метод расчета химических равновесий путем численной минимизации свободной энергии

системы может быть с учетом всех требований химической термодинамики природных процессов минералообразования весьма эффективно обобщен в стройную теорию приложения оптимального программирования к широкому классу задач физико-химического моделирования на ЭВМ, решаемых в геохимии и петрологии (Карпов, 1971а, б; Карпов и др., 1971; Карпов, 1972а, б; Карпов, Казьмин, 1972; Карпов, Петров, 1974). Такой подход в принципе отличается от чисто вычислительного подхода к методу минимизации свободной энергии, который сложился в химических расчетах. Мы рассматриваем физико-химические модели природного минералообразования в терминах и понятиях теории оптимального программирования, что, как будет показано далее, обеспечивает качественно новый уровень задач физико-химического моделирования, которые могут быть поставлены теоретически и решены практически на ЭВМ в самых разнообразных геохимических и петрологических приложениях. Эти задачи до сих пор нельзя было решить другими методами физико-химического анализа.

§ 2. О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОНЯТИЯХ И ТЕРМИНАХ

Прежде чем приступить к математической и термодинамической постановке задач физико-химического моделирования в системах различного типа, сделаем ряд необходимых определений и затем введем основные обозначения, которых будем придерживаться в дальнейшем изложении. Остальные обозначения и определения будут вводиться по мере необходимости.

Под *термодинамической системой* мы будем понимать конечную совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые априори могут находиться в равновесии друг с другом в данной ограниченной сверху и снизу области изменения температуры, давления и общего химического состава системы. Какие же именно фазы и составляющие их компоненты и в каких количествах из этой совокупности будут представлять равновесный состав при данных фиксированных значениях температуры, давления и химического состава системы, априори неизвестно. Определение равновесного фазового и компонентного состава и является, собственно, главной задачей физико-химического моделирования в геохимических и петрологических исследованиях.

Это весьма важная особенность всего изложения термодинамики природного минералообразования в терминах и понятиях оптимального программирования. При традиционном из-

ложении химической термодинамики, по Дж. Гиббсу, совокупность априори возможных в равновесии фаз и компонентов хотя и подразумевается, но в явном виде в термодинамических моделях не участвует. Дж. Гиббс (1950, с. 113) подчеркивает, что при рассмотрении условий равновесия гетерогенных систем следует принимать во внимание не только вещества, образующие равновесный ансамбль, но и вещества, возможность присутствия которых в условиях равновесия предполагается. Многие задачи физико-химии природного минералообразования невозможно решить без введения в термодинамическую модель совокупности минеральных фаз и компонентов, участие которых в равновесных парагенезисах возможно, но не обязательно. Определение числа независимых компонентов имеет смысл лишь при известной априори заданной совокупности фаз и зависимых компонентов термодинамической модели. Иначе говоря, совокупность зависимых компонентов и фаз должна быть сопоставлена с вектором независимых компонентов для каждой конкретной физико-химической модели. Условия равновесия, например, порового раствора с выпадающими из него минеральными фазами могут быть надежно определены лишь при рассмотрении некоторой совокупности минералов, равновесие которых с поровым раствором предполагается. Если, например, геохимик располагает химическим анализом порового раствора, контактирующего с мусковитом, то вследствие принципа частичного равновесия (Barton, Bethke, Toulmin, 1963; Helgeson, 1967a, б; Fritz, Tardy, 1974; Карпов, Кашик, 1974) поровый раствор может быть равновесен не с мусковитом, а с другими минеральными фазами. Во всяком случае здесь требуется дополнительный термодинамический анализ с обязательным включением в термодинамическую модель других, помимо мусковита, минеральных фаз. Ошибки, встречающиеся в подобных моделях, рассмотрены в статье И. К. Карпова и др. (1974.) При постановке задач физико-химического моделирования мегасистем химические потенциалы компонентов в каждой отдельной системе могут быть вычислены на основе включения в модель всего списка фаз и компонентов, потенциально возможных в равновесии во всех системах единой мегасистемы. Причем эта потенциальная совокупность должна участвовать в термодинамической модели в качестве вполне определенного математического объекта. Можно сказать, что особенностью физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на основе приложения математического аппарата оптимального программирования является существенная конкретизация термодинамических моделей. Исследуется не термодинамическая модель с нечетко определенными ограничениями, а термодинамическая модель, в которой данному химическому составу по независимым компонентам (или конечному ограниченному счетному множеству химических составов) ставится в соответствие конеч-

ное ограниченное счетное множество минеральных фаз и зависимых компонентов, которые потенциально могут быть в равновесии, т. е. рассматриваются *мультисистемы* — петрологически обоснованные ассоциации минеральных систем, с определенными априори задаваемыми ограничениями. В термин «система» (разумеется, речь идет не о системах уравнений или обозначений) мы вкладываем более общее содержание, которому отвечает понятие «мультисистема». Мы будем использовать оба термина как эквивалентные выражения одного и того же понятия.

Понятно, что выбор потенциальной совокупности веществ системы не произволен, а обусловлен геохимическими и петрологическими соображениями. В принципе, для данного петрохимического класса пород всегда можно выбрать разумно ограниченную совокупность минералов, которые потенциально могут быть представлены в равновесном составе. При этом большое значение имеют комплекс геологической информации о модели, уровень знаний о химической природе веществ, составляющих отдельные фазы системы, а также полнота и качество исходных термодинамических данных. Таким образом, особенностью нашего подхода к определению равновесного состава системы являются *ограничивающие условия*, включенные в исходные данные задачи физико-химического моделирования. Задается химический состав системы и список минеральных фаз и составляющих их химических соединений определенного состава, которые потенциально могут находиться в равновесном составе для данной ограниченной области температур, давлений и химического состава. В закрытой системе, когда все ее независимые компоненты инертны, ограничивающие условия записываются в виде линейной системы уравнений баланса масс. Форма ограничивающих условий в уравнениях баланса масс сохраняется при переходе к открытым системам. Но в данном случае уравнения баланса масс запишутся лишь для инертных компонентов, тогда как содержание вполне подвижных компонентов в равновесной системе определяется их химическими потенциалами, соотношениями мольных количеств инертных компонентов и потенциальной совокупностью фаз изучаемой системы.

Ограничивающие условия могут включать не только уравнения баланса масс, но также и другие наложенные условия. Структура ограничивающих условий может быть разнообразной и достаточно сложной, как, например, в термодинамической модели стационарных мегасистем. Геохимически интересны постановки моделей, у которых система уравнений баланса масс состоит из смешанных ограничений в виде равенств и неравенств.

Расширенная трактовка системы вносит новые элементы в общую теорию физико-химического моделирования, развиваемую нами на основе теории оптимального программирования.

В этом отношении наша постановка носит общий характер и включает частные постановки, сформулированные применительно к запросам химической технологии, изучающей обычные системы, где фазовый равновесный состав определен заранее. Не следует также забывать, что мы рассматриваем системы, в которых не учтены гравитационные, электрические и магнитные поля, а также силы, связанные с поверхностными явлениями и анизотропностью распределения напряжений в кристаллах.

Уточним значение понятий «компонент системы» и «стехиометрическая единица». Под словом «компонент» понимаем вещество определенного химического состава, что не соответствует термодинамическому термину «независимый компонент», в определении Гиббса. В тех случаях, когда нам понадобится гиббсовское определение компонента, во избежание недоразумений будем применять термин «независимый компонент». Выбор априори задаваемой совокупности компонентов обусловлен как уровнем знаний о составе фаз системы, так и числом и качеством исходных термодинамических данных. Число различных компонентов в системе может быть очень большим, если, например, принимать за потенциально возможные компоненты те химически индивидуальные вещества, которые присутствуют в водном растворе в исчезающе малых концентрациях. Но при изучении моделей всегда ограничиваемся конечным и сравнительно небольшим геохимически обоснованным числом компонентов, исключая те, содержание которых будет выражаться десятичными дробями с двузначным числом нулей. Их исключение не отразится на точности расчета равновесных содержаний основных компонентов, присутствующих в геохимически значимых количествах.

Например, Дж. Холуэй и Р. Риз (Holloway, Reese, 1974) при изучении состава газового флюида в системе $C-O-H-N$ в области температур $500-1200^{\circ}C$ и $1-10$ кбар общего давления в качестве потенциальной совокупности рассматривают множество из 47 компонентов, включая твердую фазу — графит. В табл. 1 представлены результаты их расчета для восьми составов по независимым компонентам при $800^{\circ}C$ и 1 кбар. Расчет выполнен методом минимизации свободной энергии. Из 47 компонентов системы только семь находятся во флюиде в геохимически значимых количествах. Это H_2 , H_2O , NO_2 , N_2 , CO , CH_4 , NH_3 . Остальные компоненты газового флюида присутствуют в геохимически пренебрежимо малых количествах. Точность расчета практически была той же, если число компонентов в системе $C-O-H-N$ для данной области составов и PT условий ограничить десятью — двенадцатью.

Компоненты, имеющие одинаковую стехиометрическую формулу, рассматриваются как разные компоненты, если они различаются структурными особенностями. Например, поли-

Результаты расчета газовой фазы системы C—O—H—N при 800°C и 1 кбар

Вещество	Исходный валовый состав* по независимым компонентам								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂	.333	.2727	.2000	.1111	.0431	.0196	.0099	.0000	
H ₂ O	.1667	.1818	.2000	.2222	.2392	.2353	.2475	.2500	
N ₂	.3333	.3636	.4000	.4444	.4785	.4706	.4950	.5000	
CO ₂	.1667	.1818	.2000	.2222	.2392	.2353	.2475	.2500	

Основные зависимые компоненты**

H ₂ ⁺	.0522	.0444	.0362	.0263	.0157	.0087	.0046	(7.608)
H ₂ O	.3659	.3420	.3146	.2834	.2618	.2552	.2527	.2500
N ₂	.3847	.4065	.4308	.4589	.4811	.4905	.4951	.5000
CO ₂	.0988	.1255	.1562	.1926	.2225	.2357	.2425	.2500
CO	.0164	.0190	.0210	.0208	.0155	.0093	.0051	.0000
CH ₄	.0781	.0595	.0388	.0164	.0028	.0003	.0000	(25.672)
NH ₃	.0039	.0031	.0024	.0015	.0007	.0003	.0001	(11.840)

Второстепенные зависимые компоненты***

CH	25.394	25.407	25.460	25.626	26.062	26.655	27.344	----
CH ₂	18.061	18.109	18.207	18.422	18.989	19.710	20.529	----
CH ₃	8.416	8.499	8.640	8.945	9.603	10.452	11.412	----
C ₂ H	19.002	18.992	19.054	19.317	20.070	21.128	22.347	----
C ₂ H ₂	9.766	9.792	9.898	10.231	11.095	12.281	13.639	----
C ₂ H ₄	5.994	6.089	6.284	6.755	7.844	9.286	10.924	----
C ₂ O	5.788	5.795	5.840	5.982	6.603	6.812	7.355	17 869
CN	17.763	17.729	17.725	17.808	18.120	18.580	19.117	----
CNN	27.113	27.066	27.050	27.119	27.421	27.876	000	----
CN ₂	21.914	21.868	21.852	21.921	22.222	22.679	23.214	----
C ₂ N	22.514	22.458	22.463	22.643	23.273	24.199	25.275	----
C ₂ N ₂	13.631	13.563	13.556	13.722	14.340	15.262	16.336	----
C ₂ O	19.565	19.479	19.445	19.545	19.995	20.679	21.482	----
C ₃ O ₂	13.151	13.002	12.925	13.028	13.604	14.509	5.575	----
H	9.957	9.993	10.037	10.106	10.221	10.349	10.489	13.121
HCO	10.443	10.415	10.416	10.488	10.731	11.079	11.482	19.363
HCN	5.907	5.908	5.949	6.101	6.522	7.111	7.788	20.928
HNO	16.502	16.485	16.464	16.426	16.340	16.219	116.081	13.451
HCNO	6.309	6.269	6.257	6.315	6.546	6.890	7.292	15.170
HO ₂	22.502	22.456	22.396	22.278	22.012	21.650	21.239	13.349
H ₂ O ₂	17.181	17.169	17.153	17.105	16.951	16.717	16.445	11.189
N	21.483	21.471	21.458	21.445	21.438	21.433	21.431	21.429
NCO	16.613	16.538	16.483	16.472	16.592	16.807	17.069	22.314
NH	16.202	16.225	16.257	16.313	16.418	16.541	16.679	19.310
NH ₂	9.925	9.983	10.059	10.184	10.401	10.653	10.931	16.194
NO	13.871	13.818	13.753	13.646	13.520	13.271	12.993	7.730
NO ₂	23.496	23.402	23.286	23.085	22.696	22.201	21.648	11.124
N ₂ H ₄	13.114	13.230	13.382	13.632	13.944	14.448	15.004	25.531
N ₂ O	16.655	16.590	16.513	16.392	16.255	16.001	15.722	10.456
N ₃	22.223	22.187	22.150	22.108	22.080	22.068	22.062	22.055
O	20.387	20.346	20.294	20.200	20.013	19.768	19.492	14.231

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ОН ⁻	11.705	11,699	11.691	11.667	11.590	11.473	11.338	8.709
O ₂	20.046	19.964	19.860	19.673	19.294	18.804	18.253	7.730
-lg(fO ₂)	17.4	17.06	16.95	16.77	16.093	15.603	15.052	4.529

* вектор s .** x , $j \in L$.*** $-lg x_j$, $j \in L$.

морфные модификации Al_2SiO_5 являются тремя различными компонентами и в то же время рассматриваются как различные однокомпонентные фазы. Также следует помнить, что стехиометрически одинаковые компоненты, находящиеся в разных фазах, считаются разными. Если фаза имеет постоянный состав, то она представлена в системе одним компонентом и называется однокомпонентной.

Стехиометрические единицы представляют наименьшее число стехиометрических составляющих, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фазы системы путем их линейной комбинации с положительными коэффициентами. Другими словами, стехиометрические единицы — это стехиометрический базис для всех компонентов и фаз системы. Стехиометрическими единицами могут быть элементы, окислы или более сложные стехиометрические ингредиенты. Таким образом, стехиометрические единицы — независимые компоненты, по определению Дж. Гиббса (1950). Эти два термина используются как взаимозаменяемые эквивалентные выражения. Условие неотрицательности коэффициентов линейного разложения продиктовано исключительно соображениями удобства и простоты построений и формирования исходной системы уравнений баланса масс, сводящейся в таком случае к стандартной процедуре. Если бы мы выбирали независимые компоненты без требования неотрицательности коэффициентов линейного разложения, то нам пришлось бы составлять уравнения баланса масс после проведения специальной работы по составлению стехиометрических уравнений реакций. Это обстоятельство должно оправдать, по нашему мнению, введение вспомогательного термина «стехиометрическая единица», используемого нами наряду с более общим понятием «независимый компонент», для которого условие неотрицательности коэффициентов линейного разложения не соблюдается. С математической точки зрения условие неотрицательности не обязательно. Все полученные результаты не зависят от его выполнения.

Каких-либо затруднений при выборе стехиометрических единиц не возникает. Так, при изучении горных пород в каче-

стве стехиометрических единиц следует взять окислы, если предполагается, что в системе исключено образование самородных элементов или бескислородных газов. Условие электронейтральности системы, если оно учитывается при изучении моделей, не вносит дополнительных трудностей. Считая электрон отдельной стехиометрической единицей, при составлении уравнений баланса масс приписываем каждому компоненту число, соответствующее его заряду. При этом требование неотрицательности коэффициентов линейного разложения нарушается, но необходимости составления стехиометрических уравнений реакций нет.

Во многих моделях отдельные стехиометрические единицы стехиометрически совпадают с некоторыми компонентами или однокомпонентными фазами системы. Например, в породах SiO_2 представляет отдельную однокомпонентную фазу — кварц, в то же время являясь стехиометрической единицей для кварца и других силикатов системы. Аналогичные взаимоотношения в моделях для горных пород характерны для H_2O и CO_2 .

Рассмотрим еще один вопрос, связанный с понятиями действительного и возможного компонента, введенного Дж. Гиббсом. К сожалению, в геохимии и петрологии это весьма важное положение термодинамики Дж. Гиббса часто упускается из виду, что приводит к неточностям при термодинамическом анализе процессов природного минералообразования.

По Дж. Гиббсу, *действительный компонент* — тот, который присутствует в фазах системы хотя бы в исчезающе малых количествах. *Возможный компонент* может присутствовать только в некоторых фазах системы, а в других полностью отсутствует. С термодинамической точки зрения разделение компонентов на действительные и возможные важно потому, что равенство химических потенциалов компонентов системы в условиях ее равновесия справедливо лишь для действительных компонентов. Если же компонент является возможным, то мы не можем требовать равенства его химического потенциала во всех фазах системы. Можно только утверждать, что возможный компонент сосредоточивается в тех фазах системы, где его химический потенциал минимален. Этот принципиальный момент гиббсовской трактовки понятия «компонент» недавно был подчеркнут К. А. Путиловым (1971), который на основе строгого анализа условий равновесия гетерогенных систем приходит к выводу о существовании веществ, которые не могут находиться во всех фазах системы, а концентрируются только в некоторых.

«Может показаться, что сказанное противоречит известному закону распределения Нернста, согласно которому компонент, присутствующий в какой-либо фазе системы, при равновесии должен иметься хотя в весьма малом количестве и во всех остальных изолированных фазах системы.

8551



Не следует забывать, однако, что термодинамический вывод упомянутого закона распределения основан на использовании равенства химических потенциалов, как условия равновесия, т. е. по смыслу вывода закон распределения Нернста относится только к действительным компонентам. Поэтому ссылки на закон распределения Нернста при попытках чисто термодинамическим путем подойти к отрицанию абсолютной нерастворимости является недоразумением. Это приходится констатировать с полной определенностью, несмотря на то, что в указанном недоразумении повинен даже такой авторитетный ученый, как М. Планк. Отрицание абсолютной нерастворимости и, следовательно, игнорирование возможных компонентов следует аргументировать не ссылками на термодинамику, а молекулярно-кинетическими представлениями» (Путилов, 1971, с. 235).

*§ 3. ТЕОРЕТИКО-МНОЖЕСТВЕННАЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ПРИРОДНЫХ МУЛЬТИСИСТЕМ*

Рассмотрим вещественные переменные $x_j (j \in L)$, где $L = \{1, 2, 3, \dots, m\}$ — конечное множество целых индексов. Разобьем L на $n(\Phi)$ подмножеств l_α таких, что

$$\bigcup_{\alpha} l_{\alpha} = L.$$

Число индексов в каждом l_α обозначим через $n(l_\alpha)$ и везде в дальнейшем $n(Z)$ будет обозначать у нас число элементов в конечном счетном множестве Z . Так, $n(L) = m$. Заметим, что $\sum_{\alpha} n(l_\alpha) \leq n(L)$. В работе нам потребуются следующие основные определения и обозначения:

$$\begin{aligned} \Phi &= \{1, 2, 3, \dots, n(\Phi)\}; \quad \Phi_S = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) > 1\}; \\ \Phi_I &= \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) = 1\}; \quad \Phi_\varepsilon = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) \neq 0\}; \\ \Phi_0 &= \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) = 0\}; \quad \Phi_0 = \Phi \setminus \Phi_J; \\ S1 &= \{j/j \in L; x_j > \varepsilon\}; \quad S2 = \{j/j \in l_\alpha; n(l_\alpha) > 1; \alpha \in \Phi\}; \\ S &= S1 \cap S2; \quad S2 \setminus S = S3; \quad L_S = L \setminus S3; \\ I &= \{j/j \in l_\alpha; n(l_\alpha) = 1; \alpha \in \Phi\}; \\ J &= S \cup I = S1; \quad L_0 = L \setminus J; \\ X_\alpha &= \sum_j x_j (j \in l_\alpha \cap S; \alpha \in \Phi). \end{aligned}$$

Будем считать, что $n(l_\alpha) = 0$, когда $X_\alpha \leq \varepsilon$. Обозначим через $n_0(l_\alpha)$ первоначально задаваемые количества компонентов

в фазе α . $n_0(l_\alpha) = \text{const}$ и всегда $\sum_{\alpha} n_0(l_\alpha) = n(L) = m$. Тогда получим два дополнительных определения:

$$S_0 = \{j/j \in l_\alpha; n_0(l_\alpha) > 1; n(l_\alpha) = 0; \alpha \in \Phi\};$$

$$I_0 = \{j/j \in l_\alpha; n_0(l_\alpha) = 1; n(l_\alpha) = 0; \alpha \in \Phi\};$$

$$x \geq 0, \text{ если } x_j \geq 0 \text{ для всех } j;$$

$$x \leq 0; \text{ если } x_j \leq 0 \text{ и } x \neq 0;$$

$$x > 0, \text{ если } x_j > 0 \text{ для всех } j.$$

Будем в дальнейшем называть вектор $x \geq 0$ неотрицательным, вектор $x \geq 0$ полуположительным, вектор $x > 0$ положительным.

Физико-химическое содержание обозначений следующее: Φ — множество из $n(\Phi)$ фаз системы. L — множество из $n(L)$ компонентов системы. x_j — количество молей компонента j в системе. X_α — общее число молей компонентов в фазе α . $S1$ — подмножество тех компонентов системы, мольные количества которых превышают число ε . В теоретических выкладках будем считать $\varepsilon \equiv 0$. Но в рабочих программах ε — достаточно малое, но не равное тождественно нулю положительное число, которое задается с учетом особенностей конкретной ЭВМ, алгоритма и вычислительного опыта. $S2$ — подмножество тех компонентов системы, которые принадлежат фазам, состоящим более чем из одного компонента при $X_\alpha > \varepsilon$.

S — подмножество тех компонентов, мольные количества которых в системе превышают число ε и которые относятся к фазам с числом компонентов не менее двух, т. е. к растворам.

I — подмножество компонентов системы, принадлежащих фазам, состоящим из одного компонента, т. е. являющихся однокомпонентными фазами.

L_S — подмножество компонентов системы, принадлежащих всем фазам с $n(l_\alpha) = 0$, $n(l_\alpha) = 1$ и $n(l_\alpha) > 1$, но в последнем случае (в фазах — растворах) $j \in \emptyset$, если $x_j \leq \varepsilon$.

Подмножество L_S используется нами при выводе условий равновесия системы на множества ограничений в дифференциальной форме.

Физико-химическое содержание остальных обозначений можно уяснить из их определений. Например, из определения подмножества S и I очевидно, что они не принадлежат фазам из Φ , для которых $n(l_\alpha) = 0$. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведена схема образования наиболее употребительных подмножеств множества L . Этих обозначений вполне достаточно для образования других подмножеств множества L , которые могут потребоваться при построении теории и разработке алгоритмического обеспечения физико-химического моделирования на ЭВМ методами оптимального программирования.

τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	Подмножества множества L
□ □	☒ ☒ □	☒ ☒	☒	□	$L = U_\alpha \tau_\alpha$
	☒ ☒	☒ ☒	☒		S1
	☒ ☒ □	☒ ☒			S2
	☒ ☒	☒ ☒			$S = S1 \cap S2$
	□				$S3 = S2 \setminus S$
□ □	☒ ☒	☒ ☒	☒	□	$L_5 = L \setminus S3$
			☒		I
	☒ ☒	☒ ☒	☒		$j = S \cup I = S1$

□ $x_j \leq \varepsilon$ ☒ $x_j < \varepsilon$

Рис. 1. Схема подмножеств множества L.

Однако при программной реализации алгоритмов приходится считаться с тем, что стандартное состояние компонентов водного раствора отличается от такового для газов и твердых фаз. Поэтому при пересчете термодинамических свойств компонентов водного раствора в эквивалентные единицы необходимо их специальное выделение путем введения дополнительных подмножеств. Это очень важный момент. Возможные неудачи при попытках расчета химических равновесий в водных растворах методом минимизации свободной энергии могут объясняться недостаточно четкими представлениями о неэквивалентности стандартного состояния компонентов водного раствора, твердых фаз и газов.

Чтобы выделить водную фазу из твердых и газообразных, введем $n(\Phi)$ чисел U_α . Если фаза — водный раствор, то $U_\alpha = 1$. Тогда подмножество всех компонентов водного раствора, включая воду, определяется: $S_W = \{j \in I_\alpha \cap S; U_\alpha = 1; \alpha \in \Phi\}$. Но этого определения недостаточно, так как в водном растворе следует разделить воду, являющуюся растворителем, и все другие компоненты. В данном случае имеем дело с несимметричной системой сравнения (Пригожин, Дефей, 1966). Поэтому в программных реализациях алгоритмов в подмножестве S_W индекс j_W принадлежит компоненту H_2O , а подмножество $S_W^0 = S_W \setminus j_W$ характеризует все остальные компоненты, растворенные в воде. Выделение водного раствора влечет за собой выделение газовых смесей и твердых растворов, для которых не требуется специальной корректировки, так как их стандартные состояния рассматриваются нами в симметричной системе сравнения. Обозначим множество компонентов твердых растворов и газовых смесей через S_{cg} . Оно будет определено точно как $S_{cg} = S \setminus S_W$.

Необходимость столь детализированной системы обозначений обусловлена особенностями расчета химического равновесия в геохимических системах, где одновременно могут сосуществовать твердые, газообразные фазы и водный раствор. Одни фазы образуют растворы, другие нет. В ходе поиска минимума фазы исчезают, появляются, из однокомпонентных становятся растворами.

Разработанная нами система обозначений дает возможность гибкого алгоритмического описания гетерогенных систем без

привлечения громоздких выражений с двойным знаком суммирования, как, например, у Р. Болла (Boll, 1961), Н. Шапиро и Л. Шепли (Shapiro, Shapley, 1965), Ю. Шимазу (Shimazu, 1967). Она удобна также при программной реализации вычислительных процедур, так как содержит в своих обозначениях указание на исключение по ходу итераций тех компонентов и фаз, мольные количества которых равны или меньше критических значений ε . Это автоматически предотвращает появление отрицательных и нулевых значений мольных количеств компонентов и фаз, недопустимых под знаком логарифма. Кроме того, недопустимость отрицательных значений x_j и X_α вытекает из физического содержания задач физико-химического моделирования.

Для облегчения запоминания основных подмножеств удобно иметь в виду следующие мнемонические признаки: S — solution, I — individual, J — joint.

Глава 2

УСЛОВИЯ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ МУЛЬТИСИСТЕМ НА МНОЖЕСТВЕ ОГРАНИЧЕНИЙ В ВИДЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА МАСС

§ 1. ЗАКРЫТЫЕ МУЛЬТИСИСТЕМЫ

Рассмотрим изобарно-изотермические условия. Мультисистема находится в равновесии, когда ее функция свободной энергии имеет минимальное значение. Запишем функцию свободной энергии мультисистемы (потенциал Гиббса) в векторной¹ форме:

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln(x/X) + x' \ln \gamma, \quad (2.1)$$

где $g' \equiv g_j(j \in L)^2$ — вектор (верхний штрих обозначает опе-

¹ Уравнение 2.1 в обычной записи:

$$G(x) = \sum_j \frac{g_j x_j}{RT} + \sum_j x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} + \sum_j x_j \ln \gamma_j; \quad j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi.$$

Налицо преимущество компактной векторной записи.

² Здесь и далее $g' \equiv g_j(j \in L)$ эквивалентно $g' = (g_1, g_2, \dots, g_{n(L)})$.

рацию транспонирования), элемент которого g_j является изобарно-изотермическим потенциалом 1 моля компонента j при температуре, давлении и соответствующем выборе стандартного состояния для коэффициента активности γ_j этого же компонента; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в $^{\circ}\text{K}$;

$$\gamma' \equiv \gamma_j (j \in L); x' \equiv x_j (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi); X' \equiv X_\alpha (\alpha \in \Phi).$$

Действительные значения g_j неизвестны и не могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически. В практических расчетах используем эмпирические функции, заменяющие значения g_j и не влияющие на конечный результат вычислений методами оптимального программирования. Поэтому будем считать, что замена g_j на эмпирические термодинамические функции эквивалентна в том смысле, что решение задач физико-химического моделирования, полученное с помощью эмпирических функций будет таким же, если бы мы использовали действительные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов g_j .

Из физических соображений мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами

$$x \geq 0 \quad (2.2)$$

или, принимая во внимание конечную точность представления чисел в ЭВМ,

$$x \geq \varepsilon. \quad (2.2a)$$

Таким образом, условие (2.2) исключает возможность $x \geq 0$. Поясним: $x \geq 0$ обозначает, что возможность вектора, все компоненты которого равны нулю, допускается. Если же $x \geq 0$, то все компоненты вектора не могут быть одновременно равны нулю.

Во многих задачах, исходя из эмпирического опыта, на весь вектор x или на часть его компонентов могут быть наложены односторонние и двухсторонние ограничения:

$$\begin{aligned} & \underline{x}_j \leq x_j (j \in D1); x_j \leq \bar{x}_j (j \in D2); \\ x_j \geq 0 \quad (j \in D3), \text{ если } D1 \cap D2 = D4 \neq \emptyset, \text{ то} \\ & \underline{x}_j \leq x_j \leq \bar{x}_j \quad (j \in D4), \end{aligned} \quad (2.3)$$

где \underline{x}_j и \bar{x}_j — соответственно нижние и верхние ограничения x_j .

Учитывая погрешности в исходных термодинамических данных, можно наложить двухсторонние ограничения также на все или часть компонентов вектора $g_T \equiv (g_T)_j (j \in L)$; $(\underline{g}_T)_j \leq$

$\leq (g_T)_j$ ($j \in D5$); $(\bar{g}_T)_j \leq (g_T)_j$ ($j \in D6$); $(D5 \cup D6) \subseteq L$.
 $D5 \cap D6 = D7$ и если $D7 \neq \emptyset$, то

$$(\underline{g}_T)_j \leq (g_T)_j \leq (\bar{g}_T)_j (j \in D7), \quad (2.4)$$

где $(\underline{g}_T)_j$ и $(\bar{g}_T)_j$ — соответственно верхние и нижние ограничения на $(g_T)_j$.

Систему уравнений баланса масс, в которую, если необходимо, включается также уравнение электронейтральности, запишем в виде

$$Ax = b, \quad (2.5)$$

где $A \equiv a_{ij} (i=1, \bar{n}; j=1, \bar{m})$ — матрица коэффициентов, показывающих число молей стехиометрической единицы i в компоненте j ; $b' \equiv b_i (i=1, \bar{n})$ — вектор исходного химического состава системы, элемент которого b_i есть число молей стехиометрической единицы i в системе. Предполагается, что исходные данные задаются так, что $n(\Phi) \geq n$ и система (2.5) всегда совместна. Ранг A равен числу уравнений¹, т. е. равен числу n . В систему уравнений баланса масс можно включать дополнительные уравнения², например, по условиям задачи, сохраняется постоянство объема системы при данной температуре и давлении. Для этого дополнительного уравнения в матрице A коэффициентами при x будут значения парциальных объемов компонентов системы, а b_V будет представлять общий молекулярный объем системы. Для уравнения электронейтральности, если оно входит в систему уравнений баланса масс, $b_e = 0$, так как система в целом электронейтральна, а соответствующими коэффициентами в матрице A при x_j будут заряды компонентов³.

¹ При составлении программы следует предусмотреть и случаи вырождения. Некоторые строки в матрице A в процессе счета становятся практически линейно-зависимыми. Иначе говоря, число независимых компонентов изменяется по ходу итераций. Это связано с тем, что некоторые компоненты присутствуют в равновесных составах в ничтожно малых количествах $x_j < \varepsilon$.

² Например, при расчете равновесного состава точно на линии моновариантного равновесия. Геохимически важен случай, когда необходимо вводить ограничение на объем — расчет равновесного состава газовой и жидкой фазы и их количеств по линии насыщения H_2O .

³ При наложении условий электронейтральности следует руководствоваться следующими положениями: 1) если каждый элемент системы имеет только одну валентность, то условие электронейтральности избыточно; 2) если хотя бы один элемент системы имеет переменную валентность в различных компонентах, несущих заряд, то необходимо вводить условие электронейтральности; 3) в вычислительном процессе могут быть и более сложные ситуации, когда система задана с учетом электронейтральности и по ходу итеративного процесса, по мере приближения к области минимума, количество компонентов, имеющих иную валентность, может стать пренебрежимо малой величиной. В итоге мы будем иметь дело с системой, в которой условие электронейтральности практически становится избыточным.

Так же как и на векторы x и g_T , двухсторонние ограничения могут быть наложены и на вектор b

$$\underline{b} \leq b \leq \bar{b}. \quad (2.6)$$

Сформулируем теперь в общем виде задачу физико-химического моделирования как задачу минимизации функции свободной энергии системы.

Пусть Q будет множество всех $x \in E^m$, для которых $x \geq 0$, т. е. Q — неотрицательный октант m -мерного евклидова пространства E^m . Обозначим:

$$\begin{aligned} x'_L &\equiv (x_y, x_{L_0}), \quad \text{где } x'_L \equiv x_j (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi); \\ x'_y &\equiv x_j (j \in l_\alpha \cap J; \alpha \in \Phi_J); \quad x'_{L_0} \equiv x_j (j \in l_\alpha \cap L_0; \alpha \in \Phi_0) \end{aligned}$$

и отметим два принципиально важных свойства функции $G(x)$, которые потребуются в дальнейшем изложении.

Свойство 1. Для любого $x_L \in Q$ справедливо:

$$G(x) = G(x_y) + G(x_{L_0}) = G(x_y).$$

Это непосредственно следует из того, что по определению, $x_{L_0} = 0$ и $G(x_{L_0}) = 0$.

Свойство 2. Функция $G(x)$ выпукла на Q . Возьмем $x, y \in Q$; $x \neq y$ и $z \in Q$ так, что

$$z = \lambda x + (1 - \lambda)y; \quad \lambda \in [0 \leq \lambda \leq 1].$$

Из фундаментального гиббсовского неравенства (Гиббс, 1950; Кричевский, 1962; Сторонкин, 1967, 1969; Хаазе, 1967) $\Delta G \leq 0$ следует:

$$G(z) \leq G(\lambda x) + G[(1 - \lambda)y].$$

Так как $G(x)$ — однородная функция первого порядка (Пригожин, Дефей, 1966), то

$$G[\lambda x + (1 - \lambda)y] \leq \lambda G(x) + (1 - \lambda)G(y).$$

Это неравенство является определением выпуклой функции¹ (Карлин, 1964; Фихтенгольц, 1962).

Существуют необходимые и достаточные условия для того, чтобы некоторая точка \hat{x} представляла собой решение задачи минимизации выпуклой функции (2.1) при ограничениях (2.2) и (2.5). В теории выпуклого программирования эти условия

¹ Выпуклость $G(x)$ можно доказать и прямым аналитическим дифференцированием уравнения 2.1 (Shapiro, Shapley, 1965).

дает теорема Куна — Таккера, представляющая обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при наличии ограничивающих условий, в том числе на случаи, когда последние содержат не только равенства, но и неравенства. Критерии, которые дает теорема Куна — Таккера, выражаются через обобщенную функцию Лагранжа. В нашем случае она будет иметь вид

$$\Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax). \quad (2.7)$$

Здесь $u' \equiv u_i (i=1, n)$ — вектор множителей Лагранжа; $x' \equiv x_j (j \in I_\alpha; \alpha \in \Phi)$. В предположении выпуклости $G(x)$ (свойство 2) будет иметь место следующая теорема.

Теорема Куна — Таккера. Вектор \hat{x} тогда и только тогда представляет собой оптимальное решение задачи минимизации выпуклой функции (2.1) при ограничениях (2.2) и (2.5), когда существует вектор \hat{u} такой, что $\hat{x} \geq 0$, \hat{u} произвольного знака,

$$\Phi(\hat{x}, u) = \Phi(\hat{x}, \hat{u}) \leq \Phi(x, \hat{u}) \quad (2.8)$$

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

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

Доказательство теоремы состоит в очевидной перефразировке и распространении результатов, полученных Х. Удзава (Эрроу и др., 1962) и конкретизированных затем Дж. Хедли (1967). Детали, относящиеся к технике доказательства, мы опускаем, но подчеркиваем тот принципиально важный момент, что для справедливости теоремы не требуется условия дифференцируемости $G(x)$, достаточно того, что она выпукла. Таким образом, справедливость утверждений теоремы является, по существу, математическим следствием второго свойства функции $G(x)$, которое, в свою очередь, является непосредственным следствием второго закона термодинамики.

Недифференциальная форма теоремы Куна — Таккера носит общий характер. Она является тем руководящим принципом, на основе которого можно построить более конкретный в практическом отношении вариант условий оптимальности, пригодный как для теоретического анализа различных задач минимизации выпуклых функций, так и для построения вычислительных процедур нелинейного программирования. Но более конкретные условия даются введением дополнительных ограничений на свойства функции $G(x)$ и $f_i \equiv b_i - \sum_j a_{ij}x_j$. Так, если мы наложим требование их дифференцируемости по x_j (Карлин, 1964), то общие условия Куна — Таккера можно дополнить

так называемой «локальной» формулировкой, которая позволяет в более детальном виде выразить систему необходимых и достаточных условий задачи нахождения минимума $G(x)$ на множестве ограничений (2.2) и (2.5).

Рассмотрим $G(x)$ и f_i с точки зрения их дифференцируемости. Дифференцируемость линейных функций f_i по x_j очевидна, а непрерывные частные производные $G(x)$ по x_j существуют для всех x_j за исключением тех, у которых $j \in S\mathfrak{Z}$, т. е. за исключением $x_j=0$ при $X_\alpha \neq 0$ для $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_s$. Ввиду важности этого замечания для последующего изложения, остановимся на нем несколько подробнее. Если $\gamma = \text{const}$ для всех $x \in M$, где $M = \{x/x \in Q; Ax=b\}$, то можно записать

$$c'x = x' \left(\frac{g}{RT} + \ln \gamma \right) \quad (2.9)$$

и

$$G(x) \approx c'x + x' \ln(x/X). \quad (2.10)$$

Взяв частные производные $G(x)$ по x_j для явного выражения (2.10), получаем:

$$v = \frac{\partial G(x)}{\partial x} = c + \ln(x/X), \quad (2.11)$$

где $v \equiv v_j$ ($j \in L$) — вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом компонента j . Из выражения (2.11) следует $v_j = -\infty$, если $x_j=0$ и $X \neq 0$, т. е. для x_j ($j \in S\mathfrak{Z}$). Во всех других подмножествах индекса j $v_j=c_j$ при $x_j=0$, что можно проверить простой подстановкой.

Для $x_j=0$ и $X_\alpha=0$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi$

$$v_j = c_j + \ln(x_j/X_\alpha).$$

Выражение $\frac{x_j}{X_\alpha} = \frac{0}{0}$ представляет неопределенность, которую можно раскрыть по правилу Лопиталья. Обозначим

$$x_j = f(x_j) \text{ и } X_\alpha = g(x_j); \lim_{x_j \rightarrow 0} f(x_j) = 0 \text{ и } \lim_{x_j \rightarrow 0} g(x_j) = 0.$$

По правилу Лопиталья

$$\lim_{x_j \rightarrow 0} f(x_j)/g(x_j) = \frac{f'(x_j)}{g'(x_j)} = \frac{1}{1} = 1.$$

Здесь верхний штрих обозначает не операцию транспонирования, а производную.

Таким образом, при $x_j \rightarrow 0$ и $X_\alpha \rightarrow 0$

$$v_j = c_j + \ln(x_j/X_\alpha) = c_j + \ln(0/0) = c_j + \ln 1 = c_j.$$

Вместе с тем для $x_j=0$

$$v_j x_j = 0, \quad (2.12)$$

так как

$$x_j \ln x_j = 0 \text{ при } x_j = 0.$$

С учетом отмеченных осложнений, возникающих в связи с особенностями частных производных $G(x)'$ по x_j , дифференциальные условия Куна—Таккера для седловой точки $\Phi(x, u)$ и эквивалентные условию (2.8) будут иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\right)_{\hat{x}, \hat{u}} \geq 0, \quad j \in L_S; \quad \hat{x} \equiv x_j (j \in L); \quad \hat{u} \equiv \hat{u}_i (i = \overline{1, n}); \quad (2.13)$$

$$\hat{x}_j \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\right)_{\hat{x}, \hat{u}} = 0, \quad j \in L; \quad \hat{x} \equiv \hat{x}_j (j \in L); \quad \hat{u} \equiv \hat{u}_i (i = \overline{1, n}); \quad (2.14)$$

$$\hat{x}_j \geq 0, \quad j \in L; \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_i}\right)_{\hat{x}, \hat{u}} = 0, \quad i = \overline{1, n}; \quad (2.16)$$

$$\hat{u}_i (i = \overline{1, n}) \text{ произвольного знака.} \quad (2.17)$$

В такой формулировке локальных условий Куна — Таккера мы обходим трудности, возникающие в связи с особенностями частных производных $G(x)$ по x_j при $j \in S_3$, используя преимущество дифференциальной формы условий Куна — Таккера. При построении вычислительных методов исключение в ходе итераций $x_j (j \in S_3)$ не будет отражаться на результатах вычислений, поскольку значения $G(x)$ остаются без изменений, что непосредственно следует из свойства 1.

Сделаем небольшой комментарий к выводу условий минимума функции изобарно-изотермического потенциала на множестве ограничений, задаваемых системой уравнений баланса масс. Это замечание поможет понять значение деталей, связанных с введением подмножества S_3 .

Можно упростить вывод условий равновесия, если с самого начала принять, что в термодинамических системах возможны только два варианта соотношений между мольными количествами x_j и X_α в одной и той же фазе.

1. Если $X_\alpha > 0$, то и $x_j > 0 (j \in S_0)$.

2. Если $X_\alpha = 0$, то и $x_j = 0 (j \in S_0)$.

То есть, если априори предполагается, что данный компонент присутствует в фазе, то он присутствует в ней до тех пор, пока фаза не исчезнет. Количество x_j при этом может быть как угодно

малым. Таким образом, с самого начала вывода условий минимума $G(x)$ можно исключить третью возможность, предусмотренную подмножеством S_3 :

$$3. X_\alpha > 0 \text{ и } x_j = 0 \text{ (} j \in S_0 \text{)}.$$

Предположение о пустоте ($S_3 = \emptyset$) подмножества S_3 в термодинамических системах имеет вполне определенные основания. Обозначим множество ограничений задачи минимизации изобарно-изотермического потенциала через M (это обозначение уже было введено выше, но для ясности повторим его определение еще раз)

$$M = \{x/x \in E^m; Ax = b; x \geq 0\}.$$

Множество точек минимума изобарно-изотермического потенциала на M обозначим D :

$$D = \{x/x \in M; G(x) \leq G(y) \text{ для всех } y \in M\}.$$

Н. З. Шапиро и Л. З. Шепли (Shapiro, Shapley, 1965, теорема 9.8) доказали очень важное утверждение.

Пусть $x \in D$. Предположим, что для некоторых j и α $x_j = 0$ ($j \in I_\alpha, \alpha \in \Phi_{S_0}^1$), но $X_\alpha \neq 0$. Тогда для всех y_j ($j \in I_\alpha, \alpha \in \Phi_{S_0}$) с теми же j и α мы должны иметь $y_j = 0$.

Таким образом, из этого утверждения следует, что если компонент отсутствует в фазе-растворе в равновесном парагенезисе системы, то он должен отсутствовать в этой фазе и в неравновесных составах системы, т. е. он должен быть исключен из рассматриваемой потенциальной совокупности компонентов.

Это утверждение можно подкрепить одним простым соображением. Если $S_3 \neq \emptyset$, тогда для каждого $j \in S_3$ можно получить $v_j = c_j + \ln \frac{0}{X_\alpha} = -\infty$, поскольку $\frac{0}{X_\alpha} = 0$ и $\ln 0 = -\infty$.

Но если компонент отсутствует в фазе, то, согласно Дж. Гиббсу, его химический потенциал не может быть меньше химического потенциала этого же компонента в тех фазах, в которых он присутствует. Химический потенциал возможного компонента x_j ($j \in S_3$) не может принимать значение $-\infty$.

Но в практической ситуации при расчетах на ЭВМ x_j не могут быть представлены числом, меньшим «машинного нуля». Число ε , равное, например, 10^{-19} (наименьшему положительному числу на ЭВМ), ограничивает возможность делать x_j «как угодно малым» в натуральном масштабе. Поэтому необходимо сохранять в системе обозначений подмножество S_3 , которое имеет большое значение при построении алгоритмов и машинных

¹ $\Phi_{S_0}^1 = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n_0(I_\alpha) > 1\}$.

программ. В одних случаях без ущерба точности и сходимости вычислений можно исключать значения $x_j < \varepsilon$, в других — считаться с тем обстоятельством, что величина v_j для $x_j < \varepsilon$ существенно влияет на вычислительную процедуру. В таких случаях предусматривают операции расчета текущих значений v_j и в логарифмическом масштабе — x_j .

Сформулированные выше условия оптимальности для $G(x)$ при ограничениях (2.2) и (2.5) позволяют дать более подробную характеристику решений задач минимизации $G(x)$ для $x \in M$ через обобщенную функцию Лагранжа.

Обозначим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = w. \quad (2.18)$$

Если положить $G(x) = x'v$, то

$$w = c + \ln(x/X) - A'u. \quad (2.19)$$

Тогда условия Куна — Таккера для задач минимизации $G(x)$ на множестве M будут иметь вид.

Задача 1. $\min \{G(x)/x \in M\}$.

1. $Ax = b$ согласно (2.16).

2. $w = c + \ln(x/X) - A'u$ согласно (2.2), (2.18) и (2.19).

3. $w \geq 0$ для $w \equiv w_j (j \in L_S)$ согласно (2.13).

4. $x \geq 0$, $x'w = 0$ согласно (2.13) и (2.14).

Качественный смысл условий 1—4 сводится к тому, что допустимый вектор \hat{x} является решением задачи (2.1) в том и только в том случае, если совместно с вектором $\hat{x} \geq 0$ существует вектор $\hat{w} \geq 0$ ($\hat{w} \equiv w_j, j \in L_S$) и \hat{u} произвольного знака, такие, что $(\hat{x}, \hat{u}, \hat{w})$ являются решением задачи 1. Условия 1, 2 образуют систему линейных и нелинейных уравнений, на основе которых строится вычислительная процедура поиска минимума $G(x)$.

Преобразуем условие 2 с учетом условия 4 задачи 1 к виду

$$x_j = X_\alpha \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) (j \in L_S; \alpha \in \Phi; i = \overline{1, n}). \quad (2.20)$$

Подставляя (2.20) в $Ax = b$, получим

$$X_\alpha \sum_j a_{ij} \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) = b_i (j \in L_S; \alpha \in \Phi; i = \overline{1, n}) \quad (2.21)$$

Добавим к (2.21) условия

$$X_\alpha = \sum_j x_j (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi) \quad (2.22)$$

и таким образом сформируем систему уравнений (2.20а—2.22а),

необходимых для построения вычислительных процедур решения задачи 1:

$$x_j = X_\alpha \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J; i = \overline{1, n}); \quad (2.20a)$$

$$X_\alpha \sum_j a_{ij} \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) = b_i \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J; i = \overline{1, n}); \quad (2.21a)$$

$$X_\alpha = \sum_j x_j \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J). \quad (2.22a)$$

Множество M , образованное условиями (2.2) и (2.5) является выпуклым многогранным множеством. Доказательство этого утверждения¹ можно найти у Д. Б. Юдина и Е. Г. Гольштейна (1964). Тогда решением задачи 1 будет множество точек D из M , на котором функция (2.1) принимает минимальное значение. Или

$$D = \{x/x \in M; G(x) \leq G(y) \text{ для всех } y \in M\}. \quad (2.23)$$

В зависимости от характера системы (2.5) M может быть ограниченным или неограниченным, но не пустым, что гарантируется совместностью системы (2.5). Случай неограниченного M представляет особый интерес и заслуживает специального рассмотрения. Чтобы исключить возможные осложнения, будем считать, что система условий (2.2) и (2.5) обеспечивает ограниченность M , т. е. M является выпуклым многоугольником. Это допущение не повлияет на необходимые нам общие результаты.

Из выпуклости $G(x)$ и M следует, что D будет определять глобальный минимум. Таким образом, вектор решений \hat{x} характеризует устойчивое равновесие системы для выбранной совокупности исходных данных. При этом, если исключить маловероятные в практических расчетах особые случаи решений, термодинамически интерпретируемые как состояния безразличного равновесия (Пригожин, Дефей, 1966), то множество D будет состоять не более чем из одной точки \hat{x} . Таким образом, решение задачи вполне однозначно.

Ответим на вопрос о том, какое максимальное количество фаз возможно в решении задачи 1. Отбросим простейшие случаи задач линейного программирования, к которым могут быть сведены некоторые физико-химические модели природного минералообразования. Для них ответ на поставленный вопрос непосредственно следует из самой структуры задач линейного

¹ Пусть A — матрица размером $n \times m$, а b — n -мерный вектор. Тогда множество всех x , удовлетворяющих условиям $Ax = b$, $x \geq 0$, выпукло. Это утверждение остается справедливым, если знаки равенств в $Ax = b$, всех или некоторых, заменить на \geq , \leq или $>$, $<$.

выми, а перемещенные микроклин-плагиоклазовые пегматиты производят интенсивную контактовую переработку дистеновых гнейсов и сланцев в мусковитовые гнейсы и сланцы путем замещения дистена мусковитом за счет калия, мигрирующего из пегматитов в контактовую зону, характеризующуюся минимальными значениями потенциала калия.

Подведем некоторые итоги. Первым ключом решения проблемы построения физико-химической модели стабильной стационарной мегасистемы является фундаментальный феноменологический принцип, открытый Д. С. Коржинским— принцип дифференциальной подвижности компонентов в природных процессах минералообразования. Легко понять, что система будет открытой, по Д. С. Коржинскому (1957), лишь в том случае, когда для достижения состояния равновесия она обменивается веществом с окружающими ее системами. Соответственно, стабильное стационарное состояние мегасистемы обеспечивается таким перераспределением вполне подвижных компонентов в ней, которое минимизирует ее термодинамический потенциал. Ясно также, что значение химического потенциала вполне подвижного компонента в локально-равновесном участке («с определенной взаимосвязью термодинамических параметров») определяется балансом масс в объеме всей мегасистемы или ее отдельных частей, но не балансом масс данного участка. Можно сказать, что содержание вполне подвижных компонентов в локально-равновесных участках является функцией содержания в них инертных и вполне подвижных компонентов в объеме мегасистемы или ее отдельных частей. Но следует учитывать и то, что стационарные потенциалы вполне подвижных компонентов зависят от специфики распределения независимых параметров на всех уровнях мегасистемы, т. е., математически говоря, зависят от заданной структуры множества Ω .

Остается найти способ адекватного математического выражения этих исходных утверждений. Найденная нами форма представления задач физико-химического моделирования процессов минералообразования и перераспределения вещества в мегасистемах как задач выпуклого программирования является вторым ключом решения проблемы, сформулированной в начале настоящей главы. Математический аппарат оптимального программирования позволяет в препарированном виде рассмотреть принципиальные качественные особенности термодинамики стабильных стационарных мегасистем. Вместе с тем он служит не только инструментом теоретического анализа, то также и средством доведения с помощью ЭВМ теоретических постановок до конкретных численных результатов.

Здесь мы ограничились рассмотрением общей схемы построения физико-химических моделей в стабильных стационарных мегасистемах. В зависимости от конкретных особенностей изучаемых моделей предложенную общую схему можно дета-

лизировать и модифицировать в различных вариантах. Представляет интерес и подробный качественный анализ физико-химических моделей в терминах и понятиях выпуклого программирования. Мы не рассмотрели численную реализацию моделей на ЭВМ и правильность выбора стандартного отсчета для термодинамических функций¹.

Глава 4

ПРИНЦИП ЧАСТИЧНОГО РАВНОВЕСИЯ И АЛГОРИТМ РАСЧЕТА НА ЭВМ НЕОБРАТИМОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

§ 1. ПРИНЦИП ЧАСТИЧНОГО РАВНОВЕСИЯ

Недавно Г. Хельгесон и другие исследователи (Helgeson, 1967а, 1968; Helgeson а. о., 1970) опубликовали вычислительную процедуру для расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем. Теоретической основой алгоритма Г. Хельгесона и др. является принцип частичного равновесия и метод химической термодинамики, по Де-Донде (Пригожин, Дефей, 1966; Хаазе, 1967). Независимо от результатов Г. Хельгесона и др. нами разработан другой подход к решению задач физико-химического моделирования на ЭВМ для необратимых процессов минералообразования (Карпов, 1971а). Задача физико-химического моделирования необратимых или равновесных процессов минералообразования формулируется как задача численной минимизации функции свободной энергии мульти-системы методами оптимального программирования.

Такая постановка носит более общий и универсальный характер. Она способствует формированию в геохимии единого теоретического подхода к изучению разнообразных моделей необратимых процессов минералообразования на ЭВМ со всеми преимуществами, которые обеспечивает использование нового мощного математического инструмента — оптимального программирования.

¹ При расчете неизотермических моделей нельзя, например, использовать таблицу $\Delta G_{j,T}^0$ (Robie, Waldbaum, 1968). Необходимо использовать в данном случае функцию g_T :

$$g_T = \Delta G_{j,298}^0 + (G_T^0 - G_{298}^0) + (G_{T,P} - G_{T,P=1}^0).$$

Опираясь на принцип частичного равновесия, можно сформулировать общий подход к необратимым процессам природного минералообразования, на основе которого строится алгоритм и вычислительная процедура для численного изучения на ЭВМ эволюции неравновесной минеральной ассоциации на ее пути к конечному равновесному состоянию.

Построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем основано на принципе частичного равновесия, выдвинутого П. Л. Бартоном и др. (Barton a. o., 1963). Сущность его заключается в следующем. Четко разграничивают, с одной стороны, равновесие водного раствора с выпадающими из него компонентами и минералами; с другой — равновесие водного раствора и выпадающих из него минералов с замещающей породой. В целом система «водный раствор — замещаемая порода» неравновесна, однако принцип локального равновесия Д. С. Коржинского в отношении водного раствора и минералов, выпадающих из него, выполняется¹.

Понятие частичного равновесия было использовано Г. Хельгесоном для построения алгоритма и вычислительной процедуры, позволяющей изучать необратимую эволюцию геохимических систем на их пути к конечному равновесному состоянию. Независимо от Г. Хельгесона (Helgeson, 1967a) механизм частичного равновесия при растворении минералов в гидротермальной области был экспериментально установлен Д. В. Калининным (Калинин, 1973). Весьма детальное описание механизма метасоматоза на основе принципа частичного равновесия дано в монографии Г. Л. Поспелова (Поспелов, 1973).

Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимого растворения и замещения горной породы расчленяем на последовательные элементарные этапы, соотнося скорости растворения минералов замещающей породы и растворения какого-либо одного базисного минерала.

Переходя к непосредственному изложению алгоритма и построению на его основе вычислительной процедуры для численного изучения задач физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования, рассмотрим основные положения, связанные с возможностью изучения необратимых процессов минералообразования на основе приложения методов равновесной термодинамики.

В последнее время вопрос о возможных пределах приложения термодинамики обратимых процессов к изучению необра-

¹ Необходимо различать локальное и частичное равновесие. Последний расширяет возможности моделирования необратимых процессов природного минералообразования. Ограничение справедливости принципа локального равновесия только системой поровый раствор — компоненты порового раствора — минералы, выпадающие из порового раствора, открывает дополнительные возможности изучения необратимых процессов природного минералообразования.

тимой эволюции природного минералообразования стал предметом обсуждения у многих исследователей (Голубев, 1970а, б, в; Годлевский, 1971; Жариков, 1971; Фации метаморфизма, 1970; Калинин и др., 1971; Weill, Fyfe, 1967; Helgeson, 1971а, б). В целом можно отметить довольно значительные расхождения точек зрения по этому вопросу.

В. В. Хлестов и Н. Л. Добрецов (Фации метаморфизма, 1970) считают, что в рамках фациального и парагенетического анализа метаморфических пород принцип локального равновесия может быть принят в качестве постулата, который не противоречит всей сумме петрологических данных, а физико-химические выводы, полученные на его основе, систематически подтверждаются природными наблюдениями. В то же время эти исследователи не видят конструктивных путей применения локального принципа для описания необратимых процессов минералообразования. По их мнению, представление неравновесной системы как совокупности локально-равновесных участков содержит в себе противоречие. «Дробление системы даже на очень небольшие части, строго говоря, не дает возможности рассматривать ее как мозаику равновесных областей». Поэтому по В. В. Хлестову и Н. Л. Добрецову принцип локального равновесия «...в рамках достаточно более широкого понятия «локального равновесия» следует трактовать лишь как признание того фактора, что наблюдаемые в метаморфических породах минеральные парагенезисы отсутствуют «...вне соответствующей области их устойчивости в координатах значений температур, давлений и потенциалов всех компонентов» (Фации метаморфизма, 1970, с. 133).

Вполне определенную точку зрения отстаивает В. С. Голубев (1970а), полагающий, что полное описание неравновесной эволюции сложных гетерогенных систем в геохимических процессах возможно лишь на основе совместного решения уравнений, протекающих в системе реакций. Он, например, пишет:

«Если вместо уравнений кинетики гетерогенных процессов использовать соответствующие уравнения равновесий, т. е. применить равновесный термодинамический метод, то не удастся рассмотреть протекание геохимической миграции во времени и решить основную задачу геохимической миграции.

Действительно, если между раствором и породой протекают необратимые реакции, то нельзя написать уравнения равновесия, связывающие состав жидкой и твердых фаз. В случае необратимых реакций гетерогенные процессы геохимической миграции можно охарактеризовать лишь использованием уравнений баланса вещества и кинетики протекающих в системе реакций» (Голубев, 1970в, с. 25).

Если рассматривать позицию В. С. Голубева как утверждение того, что наиболее детальное физическое описание неравновесных процессов в физико-химических системах, в том числе

и природных, дает кинетический подход, то тогда с такой позицией нельзя не согласиться.

Согласно теоретическим положениям термодинамики необратимых процессов замена полной системы кинетических уравнений реакций системой линейно-независимых уравнений равновесия возможна лишь в условиях, весьма близких к равновесным (Гроот, Мазур, 1964; Хаазе, 1967).

Кинетика рассматривает реально существующие в системе механизмы разнообразных и сложных превращений, тогда как термодинамический подход, включая термодинамику необратимых процессов, ограничивается рассмотрением лишь системы линейно-независимых уравнений реакций, число которых не может быть больше числа независимых компонентов системы.

Условно можно выделить три уровня детальности физическо-го описания природных процессов.

Первый уровень — феноменологический. Это классическая термодинамика и термодинамика необратимых процессов. Феноменологический подход позволяет природные наблюдения и экспериментальные результаты сопоставлять с началами термодинамики. Вместе с тем, как видно на примере классических работ Д. С. Коржинского, он дает возможность на основе обобщений природных наблюдений дополнять фундаментальные положения термодинамики новыми феноменологическими принципами, представляющими особое значение для данной области научных исследований. В то же время феноменологический подход позволяет с общих позиций разобраться и в физическом содержании изучаемой модели или, по крайней мере, помогает организации более цельной программы наблюдений и экспериментов. Там, где физическая картина явлений неопределенна, а эмпирические данные отрывочны, феноменологический подход часто оказывается единственным методом теоретических исследований.

Второй уровень предполагает более глубокое проникновение в физическую природу явлений. Это изучение молекулярных структур и подструктур, механизмов сопряжения, межмолекулярных связей и потенциалов и т. д. Ко второму уровню относится и статистическая термодинамика, а также кинетика химических реакций. Последняя предполагает наличие данных о механизме различных типов реакций.

Третий уровень — изучение объектов и процессов в свете квантомеханической теории, получение наиболее глубокого физического понимания процессов, происходящих в природе. Конечно, это деление во многом условно. Результаты, полученные на глубоком физическом уровне, используются на более высоких ступенях физической науки. С другой стороны, феноменологические методы используются при изучении моделей, имеющих весьма детальную физическую характеристику.

Вместе с тем для каждой научной области в определенный исторический период характерно использование, по преимуществу, какого-либо одного уровня физического проникновения в существо изучаемых явлений. Это определяется, с одной стороны, уровнем информации в данной научной области и смежных областях знания, с другой — самой природой исследуемых объектов и явлений.

Что касается химической кинетики, то, несмотря на потенциальные возможности, широкое применение ее в области природного минералообразования, по крайней мере в настоящее время, в значительной степени ограничено отсутствием в геохимии и петрологии надежной эмпирической основы. Механизмы сложных гетерогенных реакций природного минералообразования сейчас неизвестны. Предстоит выполнить еще весьма большой объем экспериментальных и теоретических исследований.

Естественно, что наиболее эффективно применяется химическая кинетика при изучении процессов, происходящих в физически хорошо изученных простых и простейших (с петрологической точки зрения) системах типа плазмы, гомогенных газовых смесей или разбавленных идеальных растворов. Кинетика — необходимое и очень важное звено в общей программе физико-химических исследований в геохимии, но она не исключает и другие подходы к изучению необратимой эволюции природных процессов минералообразования. Это необходимо подчеркнуть вслед за В. А. Жариковым (1971).

Существенной особенностью природных процессов минералообразования¹ является то обстоятельство, что они подчиняются принципу частичного равновесия. А этот феноменологический принцип, как будет показано, позволяет изучать эти пути необратимой эволюции геохимических систем методами равновесной термодинамики даже в таких явно неравновесных процессах, как выветривание.

Справедливость принципа частичного равновесия доказывается также и результатами численного изучения на ЭВМ моделей выветривания гранитов (Karpov, Kashik, 1974; Fritz, Tardy, 1974). Эти результаты полностью соответствуют закономерностям выветривания, наблюдаемым на массивах горных пород, содержащих полевые шпаты.

Геохимическое значение этого принципа трудно переоценить. Опираясь на него, можно утверждать, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются

¹ В блестящей теоретической работе Г. Хельгесона (Helgeson, 1971) показано, что область приложения принципа частичного равновесия распространяется и на такие неравновесные процессы, как последовательное минералообразование в экспериментальных исследованиях, моделирующих выветривания и гидротермальные изменения (Lagache, 1965; Wollast, 1967). Выводы этой работы подтверждаются и экспериментальными работами наших исследователей (Калинин и др., 1971).

условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы. Этим самым исключаются из рассмотрения сложные и многообразные совокупности кинетических реакций, механизмы которых в большинстве своем неизвестны, как неизвестны и сами реакции. Авторы довольствуются макроскопическим описанием системы, рассматривая только линейно-независимую систему уравнений реакций, число которых не может быть больше числа независимых компонентов системы. Но отказ от кинетической схемы реакций не приводит к потере физико-химической информации. В условиях термодинамического равновесия полное описание состояния системы можно получить на основе применения равновесной термодинамики. Кинетическая схема реакций в данном случае излишня.

При описании методами равновесной термодинамики необратимых процессов приходится решать проблему, связанную с координатой времени, которая не фигурирует в уравнениях равновесной термодинамики. При недостатке эмпирических данных об абсолютной скорости растворения минералов или их превращений следует использовать относительно величину скорости, выраженную как отношение степеней полноты протекания реакций. Этот метод, несмотря на недостаток эмпирических данных, позволяет исследовать возможные пути необратимой эволюции геохимических систем при различных исходных предположениях о скоростях растворения и превращения. Наиболее вероятные модели выбирают по принципу их адекватности природным наблюдениям и экспериментальным данным.

Сопоставление результатов численного моделирования необратимых процессов минералообразования с данными природных наблюдений и экспериментов (Helgeson, 1971) не оставляет сомнения в том, что последовательность минералообразования в неравновесном процессе определяется соотношением скоростей растворения исходных минералов. Из раствора, неравновесного по отношению к исходным минералам, будут выпадать минералы, с которыми в данный момент времени равновесен раствор данного состава. Изменение химического состава раствора продолжается до тех пор, пока вся система «исходные минералы — раствор» не придет в устойчивое термодинамическое равновесие. Силикатные минералы обладают близкими значениями растворимости. Поэтому соотношение их скоростей растворения зависит от соотношения площадей поверхности различных минералов в исходных парагенезисах. Последнее обстоятельство подсказывает идею использования при физико-химическом моделировании необратимых процессов природного минералообразования относительных скоростей растворения, полученных на основе реальных петрографических и литологических данных.

§ 2. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА НА ЭВМ
НЕОБРАТИМОЙ ЭВОЛЮЦИИ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ
ОПТИМАЛЬНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Рассмотрим неравновесную минеральную ассоциацию, состоящую из $n(R)$ фаз. Обозначим через x_j^0 ($j \in J$; $\alpha \in R$), где $R = \{1, \dots, n(R)\}$ — начальное количество молей компонента j в неравновесной минеральной ассоциации $R \equiv \Phi$.

Переход неравновесной минеральной ассоциации в равновесный парагенезис будет происходить путем взаимодействия между ее фазами с исчезновением одних, ростом других и появлением новых минеральных фаз из множества Φ фаз данной мультисистемы. При этом на пути к равновесному конечному состоянию одни фазы из Φ могут появляться, а затем исчезать. Уравнение баланса масс для зоны частичного равновесия в общем случае непрерывно меняется, что связано с различной скоростью протекания реакций у различных фаз неравновесной минеральной ассоциации или с эффектами процессов растворения и испарения. Таким образом, каждый r -ый элементарный этап процесса, к которому применим принцип частичного равновесия, имеет свои уравнения баланса масс и локально-равновесный парагенезис, включая водный раствор и газовую фазу. Введем согласно методу Де-Донда (Пригожин, Дефей, 1966) условную величину: степень протекания реакции v_α ($\alpha \in R$), характеризующую изменение массы фазы α в реакции α во времени. Числовые значения скоростей реакций минералообразования в большинстве случаев неизвестны. Поэтому при физико-химическом моделировании можно использовать относительные скорости, так же как это делает Г. Хельгесон и др. (Helgeson, 1970).

Для определенности будем брать отношение степени протекания α реакции к первой:

$$\Psi_\alpha = \frac{v_\alpha}{v}, \quad \text{где } v \equiv v_1.$$

Понятно, что если известны более точные зависимости v_α ($\alpha \in R$) от времени, то Ψ_α также могут быть выражены более точно.

Сформулированные выше положения позволяют построить алгоритм для численного изучения задач физико-химического моделирования необратимой эволюции геохимических систем. r -ый шаг алгоритма в общем виде представлен следующими основными операциями:

1. $v^r = v^{r-1} + \Delta v^r$.
2. $b^r = \sum_j a_{ij} \left(\sum_\alpha \theta_{\alpha j} v^r \Psi_\alpha \right) (i = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in R)$,

где $\Theta_{\alpha j}$ — стехиометрический коэффициент для компонента j реакции α .

$$3. M^r = \left\{ x/x \in Q; \sum_j a_{ij}x_j = b_i^r; i = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in R \right\}.$$

$$4. \min \{G(x)/x \in M^r\}.$$

Таким образом, в построенном нами алгоритме на каждом шаге Δv^r решается задача выпуклого программирования. Это решение характеризует условие локального равновесия для необратимого в целом процесса, а совокупность таких решений — хронологическую или пространственную последовательность изменений, происходящих в системе на ее пути к равновесию.

Программная реализация алгоритма не требует составления стехиометрических уравнений основных и побочных реакций. Представим стехиометрические уравнения реакций таким образом, чтобы каждый компонент исходной фазы стоял в правой части уравнения, а в левой — составляющие его стехиометрические единицы. Поэтому каждый компонент будет участвовать в одной реакции и знак суммирования убирается. Но это означает, что

$$\theta_{\alpha j} \equiv x_j^0 \quad (j \in J; \alpha \in R).$$

В зависимости от особенностей конкретных геохимических моделей общую схему алгоритма можно детализировать в различных вариантах.

При этом из общей схемы алгоритма видно, что различные варианты вычислительных процедур, построенных на его основе, отличаются способами получения последовательности векторов $b^r (r = \overline{1, t})$.

Особенности изменения вектора b^r в его последовательности характеризуют особенности необратимой эволюции изучаемой модели.

Рассмотрим одну из возможных схем вычислительных процедур. Нам понадобятся следующие обозначения:

t — число шагов по r , где r — индекс r -го шага степени протекания реакции;

$t1$ — число шагов по $r1$, где $r1$ — индекс массива,

$b_{i(r1)} (i = \overline{1, n}; r1 = \overline{1, t1})$;

v — степень протекания реакции;

Δv — шаг степени протекания реакции;

ξ — начальное состояние для $v = 10\xi$;

$\Delta \xi$ — приращение ξ по шагу r ;

$(v1)_j$ — скорость привноса — выноса компонента j в системе.

Размерность: число молей компонента j в один шаг r .

$(\Delta v1)_j$ — приращение скорости;

$(v2)_j$ — корректировка x_j в связи с привносом — выносом;

Ψ_j — отношение v_j/v .

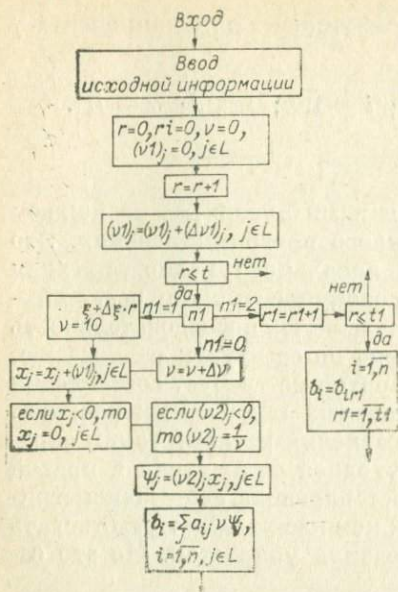


Рис. 4. Принципиальная блок-схема формирования вектора b^r при моделировании необратимых физико-химических процессов природного минералообразования.

Не представляет труда распространить общую схему алгоритма для расчета необратимой эволюции открытых систем или таких систем, когда на r -м шаге i -й независимый компонент переходит во вполне подвижное состояние. Естественно, при наличии более точной информации о характере изменения v во времени она может быть включена в вычислительную процедуру в виде специального блока.

Координата времени вводится через степени протекания реакций и относительные скорости растворения, или, в более общей постановке, скорости превращения минералов. Но здесь следует уточнить, что при введении временной координаты ограничиваемся макроскопическим описанием превращений, не рассматривая собственно кинетическую схему реакций.

* * *

Среди геохимиков, занимающихся вопросами химической термодинамики природного минералообразования, сложилось устойчивое убеждение, что методы равновесной термодинамики непригодны для изучения неравновесных процессов. Мы видим,

На рис. 4 представлена блок-схема расчета вектора b^r в трех вариантах.

Если $n1=0$, то формирование вектора b^r происходит при линейном изменении v . Когда $n1=1$, изменение степени протекания реакции происходит по компоненте. Если последовательность векторов b^r известна априори, то выбор вектора b^r на каждом шаге происходит из массива $b_{i(r1)}$ ($i=1, n; r1=1, t1$). Эта схема формирования b^r позволяет исследовать на ЭВМ дополнительный круг моделей необратимой эволюции геохимических систем. В частности, по этой схеме можно исследовать процессы необратимой эволюции при растворении с одновременным испарением и выносом — при выносом отдельных компонентов.

что это не так. Термодинамическая модель мегасистемы позволяет изучать физико-химические процессы, происходящие в стационарных стабильных совокупностях минеральных систем. Она почти целиком строится на исходных посылках равновесной термодинамики, дополненной положениями Д. С. Коржинского: принципом дифференциальной подвижности компонентов и принципом локального равновесия.

Другая возможность расширения методов равновесной термодинамики для изучения необратимых процессов — использование принципа частичного равновесия. Здесь собственно кинетика процесса вводится на макроскопическом уровне — путем задания относительных скоростей растворения минералов. Понятно, что относительные скорости могут быть пересчитаны и в натуральный масштаб, если для этого имеется соответствующая информация.

На наш взгляд, подход к изучению необратимых процессов не со стороны кинетических схем, а со стороны равновесной термодинамики, имеет то преимущество, что в нем сохраняется физико-химическое содержание процессов минералообразования.

Глава 5

ЭВОЛЮЦИОННАЯ СИСТЕМА СОГЛАСОВАНИЯ, КОРРЕКТИРОВКИ И РАСЧЕТА НА ЭВМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЕТРОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ЧЕБЫШЕВСКОГО КРИТЕРИЯ МИНИМИЗАЦИИ МАКСИМАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ

§ 1. ПРИНЦИП СОГЛАСОВАНИЯ

Согласование термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ с экспериментально изученными реакциями (Карпов, Киселев, 1971, 1974; Мельник, 1972; Федькин, 1970, 1971; Никольский, 1973; Zen, 1972; Bird, Anderson, 1973; Ulbrich, Merino, 1974; Chernosky, 1974; и др.) проводится по «цепочечному» принципу. Термодинамические свойства минералов последовательно, по цепи, вычисляются или корректируются по термодинамическим свойствам базисных веществ и изменениям стандартных изобарно-изотермических

потенциалов реакций минералообразования, условия равновесия которых определяются экспериментально. Этот общепринятый метод, однако, имеет существенные недостатки.

1. Возможен субъективный и неоднозначный выбор веществ с базисными термодинамическими свойствами.

2. Отсутствует четкий и математически строгий критерий согласования для совокупности термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ и экспериментально изученных реакций.

3. Нет объективного критерия для анализа выпадающих значений термодинамических свойств минералов и величин изменения изобарно-изотермических потенциалов экспериментально изученных реакций на основе использования информации о допустимой максимальной погрешности системы рассматриваемых термодинамических величин.

4. Не учитывается существенная неоднородность погрешностей различных термодинамических параметров базисных и искоемых веществ путем наложения двухсторонних ограничений в пределах допустимой ошибки для каждого термодинамического параметра каждого вещества рассматриваемой совокупности.

5. Вероятно накопление погрешности в отдельных звеньях цепи согласования.

6. Отсутствует математически обоснованная процедура корректировки термодинамических параметров минералов и стандартных значений изменения изобарно-изотермических потенциалов реакций, вычисленных из экспериментальных данных, на основе использования коллективной информации всей совокупности единой системы согласования с ее внутренними связями.

7. Используемые процедуры согласования (Карпов, Киселев, 1971, 1974; Мельник, 1972; Федькин, 1970, 1971; Никольский, 1973; Zen, 1972; Ulbrich, Merino, 1974) не формализованы и не приспособлены для систематического использования ЭВМ.

Таким образом, проблема построения на базе мощной ЭВМ эволюционной непрерывно совершенствующейся системы термодинамических свойств минералов, согласованных с мировыми данными экспериментальной петрологии, остается не решенной. Под эволюционной подразумевается такая система, когда поступление термодинамической информации — термохимических определений, данных экспериментальной петрологии и смежных областей науки, новых определений отдельных термодинамических свойств минералов полуэмпирическими методами, пересмотр и уточнение старых определений — позволяет также постоянно корректировать термодинамические параметры всей системы и постоянно расширять ее информационный фонд путем периодически выполняемых пересчетов в объеме всей системы с помощью ЭВМ.

Эволюционная система, помимо своего основного назначения постоянно расширять фактическую основу физико-химического моделирования в геохимии и петрологии, обеспечивает также проверку экспериментальных постулатов по их совместимости с коллективной информацией всей системы. Без ЭВМ построение эволюционной системы термодинамических свойств минералов и других веществ невозможно. Ниже предлагается решение проблемы построения эволюционной системы термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ, согласованных с данными мировой экспериментальной петрологии. В основе решения — принцип оптимального согласования по чебышевскому критерию минимакса ошибки. Учитываются двухсторонние ограничения на входные и искомые термодинамические параметры эволюционной системы.

С помощью математического аппарата оптимального программирования формулируется задача отыскания совокупности термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ, согласованных с мировыми данными экспериментальной петрологии. Постановка задачи строго формализована и дается в общем виде — это необходимое условие для эффективного и систематического применения ЭВМ. Решением задачи являются термодинамические свойства минералов и связанных с ними веществ: изобарно-изотермические потенциалы образования из элементов при 25°C и 1 атм, стандартные энтропии и коэффициенты эмпирических уравнений теплоемкости. При этом использование чебышевского критерия гарантирует такое решение, при котором возможная максимальная ошибка согласования для всей совокупности минимальна. Наложение в исходных условиях задачи двухсторонних ограничений на термодинамические параметры (известные и искомые) позволяет получить решение, при котором наиболее надежные данные не ухудшаются, а уточняются по коллективной информации всей совокупности значения тех термодинамических параметров, которые предварительно включались в систему с относительно большими допусками на возможную ошибку. Отсюда следует вывод, что точность термодинамических величин эволюционной системы характеризуется естественной мерой: вновь вычисленные и скорректированные в пределах их возможных погрешностей термодинамические параметры минералов будут приближаться по точности к тем термодинамическим величинам в рассматриваемой совокупности, которые заданы с наиболее высокой точностью. Причем это приближение будет наилучшим для исходной термодинамической информации, которая объективно находится в распоряжении. Необходимо подчеркнуть, что согласование по чебышевскому критерию минимакса ошибки с двухсторонними ограничениями дает решение, в котором одновременно учитываются все входные данные во взаимосвязи и с их индивидуальными ошибками.

При оценке точности термодинамических величин ограничиваются анализом разброса измерений в одной экспериментальной серии или сопоставлением термодинамических характеристик веществ, вычисленных из нескольких методически независимых экспериментальных серий. Но эта мера точности недостаточна, поскольку производится изолированно, без учета взаимодействия термодинамических величин многих веществ. Последовательное цепочечное согласование — метод ближнего порядка. Оно не охватывает систему в целом. Информационные связи системы как единой конструкции не учитываются при корректировке ошибок в отдельных звеньях цепи согласования.

Решая задачу согласования методом оптимального программирования, кроме прямого решения — вновь вычисленных или скорректированных значений термодинамических параметров минералов, получаем двойственное решение, характеризующее влияние колебаний изобарно-изотермических потенциалов реакций эволюционной системы на величину минимума максимальной ошибки совокупности. Это позволяет использовать двойственное решение как инструмент анализа входных данных с целью их регулирования в пределах допустимой для них погрешности. Выпадающие из общего ансамбля входные данные распознаются по характеру их влияния на двойственное решение и величину чебышевского критерия согласия.

В работах И. К. Карпова и др., (1971; 1974), А. В. Thompson (1973) и Zen, E-An (1972) применялось согласование термодинамических свойств минералов на основе их расчёта и согласования по нескольким экспериментально изученным реакциям минералообразования. Эти работы убедительно показали важность использования коллективной информации совокупности экспериментально изученных реакций для объективной и независимой проверки надежности термодинамических свойств минералов, вычисленных ранее из термохимических определений. Таким образом, например, была установлена систематическая погрешность в термохимических определениях стандартных энтальпий образования мусковита и каолинита, выполненных ранее Р. Барани и К. Келли (Barany, 1964; Barany, Kelley, 1961). Вместе с тем в указанных работах согласование производилось по отдельным реакциям или по отдельным цепочкам, соединяющим несколько реакций минералообразования. В них не была сформулирована и поставлена задача построения автоматизированной эволюционной системы согласования, корректировки и расчёта термодинамических свойств минералов в том виде и объеме, как она рассматривается в настоящей работе.

Линейное программирование для согласования экспериментально изученных реакций минералообразования было недавно использовано Т. М. Гордоном (Gordon, 1973). Он предполагал возможность применения линейного программирования для согласования и расчёта термодинамических параметров мине-

ралов. Подчеркивается, что в дополнении к методу согласования Е-Ан Зена (Zen, 1969, 1971, 1972) линейное программирование обеспечивает проверку внутренней совместности входных данных и оценку их неопределенности. Однако Т. М. Гордон не дает математической постановки задачи согласования по чебышевскому критерию согласия с наложением двухсторонних ограничений на входные и искомые параметры. Он ограничивается приведением в статье частного случая оценки максимального и минимального пределов колебания свободных энергий совокупности экспериментально изученных реакций в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

Д. Фишер и др. (Fisher, Haas, 1973; Haas, Holdaway, 1973; Haas, Robie, 1973) реализуют идею согласования и корректировки термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ, во многом аналогичную рассматриваемой в настоящей работе. Однако существенным отличием является выбор Д. Фишером и др. в качестве математической модели согласования и корректировки не оптимального программирования с чебышевским критерием минимакса ошибки, а множественной регрессии. Необходимо отметить, что множественная регрессия ранее также использовалась нами для согласования, корректировки и расчета термодинамических свойств минералов в объеме одной реакции минералообразования с одной или несколькими сериями экспериментальных измерений. Д. Фишер и др. в качестве примеров приводят результаты обработки отдельных реакций (Haas, Robie, 1973; Haas, Holdaway, 1973). Они не рассматривают примеры согласования, корректировки и расчета термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ одновременно по большой совокупности реакций, взаимосвязанных между собой, с обязательным участием, по крайней мере, одного вещества, общего не менее чем в двух реакциях этой совокупности. В математической модели согласования у Дж. Хааса (Haas, Holdaway, 1973) рассматривается одна реакция, а не их совокупность. Таким образом, постановка задачи согласования сделана без учета той дополнительной и весьма важной информации, которую можно получить за счет внутренних связей термодинамических параметров минералов в единой совокупности экспериментально изученных реакций.

Несомненно, и это доказывает опыт (Карпов и др., 1971), множественная регрессия обеспечивает шаговую процедуру выбора лучшей, в смысле метода наименьших квадратов, эмпирической термодинамической функции, являясь надежным средством обработки и анализа методически однородной серии экспериментальных измерений термодинамических параметров одной и той же реакции минералообразования. Но эффективность множественной регрессии при аппроксимации экспериментальных данных, представленных несколькими сериями методически независимых измерений свободных энергий реакций

минералообразования, не вполне очевидна. Это сомнение еще в большей мере относится к возможности применения множественной регрессии для согласования, корректировки и расчета термодинамических свойств минералов одновременно по всей взаимосвязанной совокупности реакций минералообразования, экспериментально изученных различными исследователями, т. е. для решения задачи, сформулированной в настоящей работе. Необходимая осторожность связана с тем, что критерий согласования множественной регрессии — минимум среднеквадратичной ошибки — базируется на предположении о нормальном законе распределения ошибок определения свободных энергий реакций минералообразования в рассматриваемой совокупности. Это слишком жесткое требование. Его выполнение нельзя гарантировать при совмещении в одной совокупности разнородных термодинамических данных. Во всяком случае предположение о равномерном распределении невязок в свободных энергиях реакций минералообразования более предпочтительно, поскольку не занижается априори частота появления больших невязок, которые в действительности могут появляться с такой же частотой, что и малые невязки. Поэтому при согласовании термодинамических данных и построении эволюционной системы термодинамических свойств минералов целесообразно опираться на равномерный чебышевский критерий минимума максимальной ошибки.

Приближение методом наименьших квадратов, уменьшая среднеквадратичную ошибку, допускает при этом появление отдельных больших ошибок, чебышевское — уменьшает максимальную погрешность, которая, как показывает вычислительная практика, ненамного превышает (примерно в 1,5 раза) величину среднеквадратичного отклонения. Для физико-химического моделирования в геохимии важно знать именно максимальные пределы возможной погрешности, чтобы объективно соизмерить неопределенность решений с неопределенностью исходной термодинамической информации. Оценка погрешности расчета физико-химических моделей по среднеквадратичной ошибке менее определена: существует вероятность появления отклонений, превышающих ее в два-три раза. В то же время расширение доверительного интервала до двух-трех сигм вносит дополнительную неопределенность по сравнению с той, которая может быть получена по чебышевскому критерию минимакса ошибки. Но преимущество модели оптимального программирования перед моделью множественной регрессии выражается не только предпочтительностью критерия минимакса ошибки, лучше отвечающего физическим особенностям задачи согласования термодинамических данных. Важным преимуществом оптимального программирования является практическая возможность использования при согласовании дополнительной информации путем индивидуального учета неоднородной точ-

ности входных и искомых величин посредством задания двухсторонних ограничений в пределах допустимой для них погрешности. Наложение двухсторонних ограничений исключает получение в решении значений термодинамических параметров, невероятных по физическому смыслу и эмпирическому опыту, а также гарантирует сохранение точности у наиболее надежных термодинамических величин.

Численное решение на ЭВМ методом оптимального программирования задачи согласования по чебышевскому критерию минимакса ошибки с двухсторонними ограничениями на входные и искомые параметры не представляет непреодолимой вычислительной проблемы. При наличии достаточно мощной ЭВМ и соответствующего программного обеспечения это решение всегда может быть получено за приемлемые и не слишком обременительные затраты машинного времени. В то же время в модели множественной регрессии трудно учесть дополнительную информацию, связанную с наложением двухсторонних ограничений на параметры искомых уравнений. Численные методы и теория множественной регрессии с двухсторонними ограничениями разработаны в меньшей степени. Отсутствует также и необходимый экспериментальный опыт ее применения в практических расчетах. Эти соображения не позволяют рассматривать множественную регрессию как модельную математическую основу построения эволюционной системы согласования, корректировки и расчета термодинамических свойств минералов по мировым данным экспериментальной петрологии и смежных областей науки.

*§ 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ
СОГЛАСОВАНИЯ, КОРРЕКТИРОВКИ И РАСЧЕТА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ
В ЭВОЛЮЦИОННОЙ СИСТЕМЕ*

Далее для краткости под согласованием мы будем понимать не только операцию собственно согласования между собой термодинамических свойств минералов и значений свободных энергий реакций минералообразования, вычисленных из экспериментально определенных условий их равновесия, но также и операции корректировки известных и расчета новых термодинамических параметров минералов. Выражение «согласование, корректировка и расчет» заменим объединяющим термином «согласование» за исключением тех случаев, когда подчеркиваются три стороны функционального назначения эволюционной системы. Ясно, что три функции согласования связаны и зависимы между собой, хотя содержание каждой из них вполне определено.

Операция собственно согласования заключается в том, что в результате шаговой процедуры улучшения эволюционной системы получаем значения основных термодинамических параметров минералов (базисных, т. е. неизменяемых, скорректированных и вновь вычисленных), а также скорректированные значения свободных энергий реакций минералообразования, изученных экспериментально. Эти значения характеризуются тем, что независимо от способа их расчета в объеме рассматриваемой эволюционной системы получаем одни и те же результаты. Например, функции g_T любого минерала могут быть вычислены по любой реакции минералообразования эволюционной системы, в которой участвует данный минерал или по ΔG_{f298}^0 , S_{298}^0 и эмпирическому уравнению теплоемкости. Результат будет один и тот же.

Согласование эволюционной системы с существующими системами базисных веществ, принятыми в наиболее распространенных термодинамических справочниках (Карпов и др., 1971; Наумов и др., 1971; Мельник, 1972; Robie, Waldbaum, 1968) достигается тем, что термодинамические параметры базисных веществ входят в эволюционную систему как независимые и некорректируемые входные величины. Это главным образом простые вещества и окислы. В принципе, эволюционную систему можно было бы построить и на более глубоком «корневом» уровне, если подвергнуть некоторой корректировке термодинамические свойства базисных веществ. Двухсторонними ограничениями для них могут служить интервалы неопределенностей, обусловленные точностью эксперимента. Однако в настоящее время такое расширение эволюционной системы в геохимии и петрологии нецелесообразно, поскольку оно не уточняет термодинамические свойства минералов и связанных с ними веществ.

Операция корректировки заключается в уточнении на основе коллективной информации эволюционной системы термодинамических свойств минералов, задаваемых во входных условиях задачи согласования с некоторыми интервалами достоверности путем наложения двухсторонних ограничений.

Операция расчета подразумевает расчет новых и неизвестных ранее термодинамических параметров минералов на основе входной информации эволюционной системы.

Перейдем теперь к математической и термодинамической постановке задачи согласования.

Пусть совокупность из конечного счетного множества L представляет систему зависимых компонентов, термодинамические свойства которых подлежат согласованию. К зависимым компонентам (далее, где это возможно, мы будем писать просто «компонент», подразумевая под этим термином зависимый в гиббсовском смысле компонент) в общем случае относятся минералы и связанные с ними вещества, минералы твердых мине-

ральных растворов, газовые компоненты, ионы и молекулярные комплексы водных растворов. Таким образом, к компонентам относятся термодинамически индивидуальные вещества.

Химический потенциал v_j , отсчитанный от принятого репера, каждого компонента $j \in L$ при температуре $T^\circ\text{K}$, давлении P бар и соответствующем выборе стандартного и отсчетного состояний будет равен

$$v_j = g_j + R_\alpha T \ln(x_j/X_\alpha) + RT \ln \gamma_j. \quad (5.1)$$

Здесь γ_j — коэффициент активности и x_j/X_α — мольная концентрация компонента j в фазе α ; $\alpha \in \Phi$, где Φ — множество фаз рассматриваемой совокупности;

$$g_j = g_j^0 + (G_{T,P} - G_T^0)_j; \quad (5.2)$$

$$g_j^0 = (\Delta G_{f298}^0)_j + (G_T^0 - G_{298}^0)_j. \quad (5.3)$$

В формуле (5.2) и (5.3) $(G_{T,P} - G_T^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала одного моля компонента j в интервале от 1 атм до P бар при температуре $T^\circ\text{K}$; $(\Delta G_{f298}^0)_j$ — изобарно-изотермический потенциал образования одного моля компонента j из термодинамически простых веществ при $298,15^\circ\text{K}$ и 1 атм; $(G_T^0 - G_{298}^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала одного моля компонента j в интервале от $298,15^\circ\text{K}$ до $T^\circ\text{K}$ при 1 атм. Оно может быть найдено интегрированием (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961):

$$(G_T^0 - G_{298}^0) = - \int_{298}^T S_j dT. \quad (5.4)$$

Энтروпию компонента j можно найти из уравнения

$$S_j = \int_0^T \frac{(C_P)_j}{T} dT = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{(C_P)_j}{T} dT,$$

где $(C_P)_j$ — теплоемкость одного моля компонента при постоянном давлении 1 атм. Отсюда

$$(G_T^0 - G_{298}^0) = - (S_{298}^0) (T - 298) - \int_{298}^T dT \int_{298}^T \frac{(C_P)_j}{T} dT. \quad (5.5)$$

Здесь $(S_{298}^0)_j$ — стандартная энтропия одного моля компонента j при $298,15^\circ\text{K}$ и 1 атм. Подставляя в подынтегральное выражение эмпирическое уравнение теплоемкости $(C_P)_j$ от температуры и производя двукратное интегрирование, можно получить явное аналитическое выражение зависимости g_j^0 от T .

При выборе эмпирического уравнения $(C_p)_j = f(T)$ руководствуются естественными соображениями простоты и однотипности аппроксимирующей функции. Она должна быть пригодной для широкого круга веществ, передавая температурный ход теплоемкости с точностью, соизмеримой с точностью экспериментальных определений. При этом важно, чтобы одно эмпирическое уравнение охватывало большой температурный интервал. Попытки поиска одного выражения для различных веществ в разных агрегатных состояниях приводят, как правило, к слишком громоздким и практически неудобным аналитическим зависимостям. Постоянно возникает альтернатива: использовать однотипные и громоздкие выражения или пойти на некоторое дробление температурного интервала, что позволяет обойтись сравнительно простыми и удовлетворительными по точности эмпирическими уравнениями. Проблема аналитического представления теплоемкости, не искажающего тонких индивидуальных особенностей ее температурного хода в различных соединениях, еще не решена полностью и до сих пор привлекает к себе внимание (Ландия, 1967). Сейчас разумнее всего, не нарушая сложившуюся традицию, найти компромиссное решение, учитывающее в необходимой мере требования простоты, унификации и точности эмпирического уравнения теплоемкости.

В области температур, с которыми чаще всего приходится иметь дело в геохимии и петрологии, теплоемкости конденсированных фаз (твердые фазы и жидкости) и газов могут с приемлемой точностью аппроксимироваться степенным рядом (Maier, Kelley, 1932; Haas, 1973):

$$C_p = a_0 + \sum_i a_i T^{n_i} \quad (i = 1, \dots, 5). \quad (5.6)$$

Здесь $n_1 = +1$; $n_2 = -2$; $n_3 = +2$; $n_4 = -0,5$; $n_5 = +3$; a ($i = \overline{0,5}$) — эмпирические коэффициенты.

Для большинства задач геохимии и петрологии можно ограничиться тремя (включая a_0) членами:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2}. \quad (5.7)$$

Три последние члена уравнения (5.6) необходимы для более точного приближения, превышающего обычную точность построения физико-химических моделей в геохимии и петрологии. Повышенную точность можно получить и с помощью уравнения (5.7), прилагаемого к более дробным температурным интервалам.

По сравнению с конденсированными фазами и газами, особенности температурного хода относительных молярных теплоемкостей ионов и нейтральных комплексов водных растворов изучены в меньшей степени. Д. Хаас (Haas, 1973) предлагает модифицированное уравнение (5.6) без пятого члена

и с заменой четвертого полуэмпирическим выражением, включающим диэлектрическую характеристику воды в зависимости от температуры. Эта зависимость была ранее выведена Г. Хельгесоном (Helgeson, 1969). Уравнение Д. Хааса имеет следующий вид:

$$C_P = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + a_3 T^2 - a_4 \frac{1}{\varepsilon} \left[\alpha^2 \exp^2 (\beta + \alpha T) + \alpha^2 \exp (\beta + \alpha T) + \frac{2\alpha}{\Theta} \exp (\beta + \alpha T) + \frac{1}{\Theta^2} \right]. \quad (5.8)$$

Здесь ε — диэлектрическая постоянная воды:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp \left[- \exp (\beta + \alpha T) - \frac{T}{\Theta} \right];$$

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, \beta, \Theta, \varepsilon_0$ — эмпирические коэффициенты. $\varepsilon_0 = 305,7$; $\alpha = 0,01875$; $\beta = -12,741$; $\Theta = 219$.

Наиболее простую зависимость теплоемкостей ионов и нейтральных комплексов водных растворов предложили И. Ходаковский и др. (1968) В уравнении (5.6а) оставлен лишь второй член:

$$C_P = a_1 T, \quad (5.8a)$$

при этом

$$a_1 = \frac{C_{P298}}{298}.$$

В условиях недостаточного объема точных узловых экспериментальных определений теплоемкостей ионов и нейтральных комплексов водного раствора при повышенных температурах, уравнение (5.8а) обладает тем несомненным преимуществом, что дает практическую возможность проводить физико-химические расчеты с участием водных растворов при минимальном фонде входной экспериментальной информации. При этом оказывается, что в первом приближении точность уравнения (5.8) достаточна для физико-химических задач геохимии.

Подставляя в уравнение (5.5) эмпирическое выражение теплоемкости в наиболее общем виде — в виде уравнения (5.6) — получим явное аналитическое выражение для g_j^0 :

$$g_j^0 = (\Delta G_{j298}^0)_j - (S_{298}^0)_j (T - 298) - T \sum_{i=0}^5 M_{n_i} a_i. \quad (5.9)$$

$M_i (i=0, \dots, 5)$ — функции температуры, получаемые в результате двукратного интегрирования уравнения (5.5).

Стандартная форма записи уравнения (5.6) и применение табличных формул интегрирования позволяет легко вывести

общее выражение для $M_i (i=0, \dots, 5)$ (Темкин, Шварцман, 1948):

$$M_{n_i} = \left(\frac{T^{n_i}}{n_i(n_i+1)} + \frac{298,15^{n_i+1}}{(n_i+1)T} - \frac{298,15^{n_i}}{n_i} \right).$$

В. А. Николаев и В. В. Доливо-Добровольский (1961) используют для расчета $(G_T^0 - G_{298}^0)$ по уравнению (5.7) функции TM_0 , TM_1 , TM_2 , обозначаемые, соответственно A_z , B_z , C_z .

$$A_z = TM_0 = T \ln T - T - T \ln 298,15 + 298,15;$$

$$B_z = TM_1 = \frac{(T - 298,15)^2}{2};$$

$$C_z = TM_2 = \frac{(T - 298,15)^2}{2T(298,15)^2}.$$

Табулированные значения для A_z , B_z и C_z приведены у В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Доливо-Добровольский, 1965). Расширенная табуляция этих функций с более дробным шагом сделана И. К. Карповым и др. (1971). Формулы для расчета произведений TM_{n_i} для $i=3, 4, 5$ имеют вид:

$$TM_3 = T \left(\frac{T^2}{6} + \frac{(298,15)^3}{3T} - \frac{(298,15)^2}{2} \right);$$

$$TM_4 = \frac{2(\sqrt{T} - \sqrt{298,15})^2}{\sqrt{298,15}};$$

$$TM_5 = T \left(\frac{T^3}{12} + \frac{(298,15)^4}{4T} - \frac{(298,15)^3}{3} \right).$$

При необходимости могут быть вычислены и функции температуры для a_4 в уравнении (5.8)¹.

Все компоненты множества L в рассматриваемой системе согласования связаны между собой конечным, счетным множеством экспериментально изученных реакций R общим числом $n(R)^2$. Причем одна и та же реакция при различных температурах принимается за отдельную реакцию. За отдельную реакцию принимается также стехиометрически одна и та же реакция, изученная при одной температуре, но при разном давлении. В условиях термодинамического равновесия для всех индивидуальных веществ рассматриваемой совокупности L :

$$\sum_j \Theta_{ij} \nu_{ij} = 0 \quad (t \in R; \alpha \in L). \quad (5.10)$$

¹ Двукратный интеграл для C_p при a_4 , представленного выражением (5.8), не берется в явном виде. Однако его можно с любой точностью вычислить по формулам сходящихся рядов.

² $n(R)$ — число элементов множества R .

Здесь Θ_{ij} — стехиометрический коэффициент при компоненте j в реакции t . Для исходных веществ в реакции $\Theta_{ti} > 0$, для образующихся $\Theta_{ij} < 0$. Для тех веществ множества L , которые не принимают участия в данной реакции $\Theta_{ij} = 0$.

Экспериментально фиксируются следующие термодинамические параметры равновесия реакций: температура, общее давление, парциальные давления отдельных газов, концентрации x_j/X_α и активности $(x_j/X_\alpha)\gamma_j$ отдельных компонентов. Кроме того, определяются или уточняются стехиометрические уравнения изучаемых реакций. По экспериментально определенным термодинамическим параметрам вычисляются стандартные изменения изобарно-изотермических (свободных энергий) потенциалов реакций — величины ΔG_t° , которые равны:

$$\Delta G_t^\circ = - \sum_j \Theta_{ij} [(G_{T,P} - G_T^\circ)_{ij} + RT \ln (x_j/X_\alpha) \gamma_j] = - \sum_j \Theta_{ij} g_{ij}^\circ \quad (5.11)$$

$(j \in L; \alpha \in \Phi; t \in R).$

Для большинства реакций минералообразования, изучаемых экспериментально, величина $(G_{T,P} - G_T^\circ)$ однокомпонентных минералов может быть вычислена по формуле:

$$(G_{T,P} - G_T^\circ)_j \simeq V_j (P - 1),$$

где V_j — молекулярный объем минерала, принимаемый постоянным в широком интервале температур и давлений (Карпов и др., 1971).

Величина $(G_{T,P} - G_T^\circ) + RT \ln (x_j/X_\alpha) \cdot \gamma_j$ для минералов, входящих в качестве компонента в минералы, состоящие не менее чем из двух компонентов, также может быть подсчитана с удовлетворительной точностью при не слишком жестких допущениях (Перчук, 1970; 1973). Принципиальные трудности возникают лишь при оценке величины $(G_{T,P} - G_T^\circ)_j + RT \ln (x_j/X_\alpha) \gamma_j$ компонентов водного раствора и флюида. Здесь же необходима разработка надежной рабочей полуэмпирической теории о зависимости молекулярных объемов компонентов водного раствора от давления и температуры. Следуя Г. Хельгесону (Helgeson, 1969), можно пока принять, что для компонентов водного раствора в докритической области величина $(G_{T,P} - G_T^\circ) \simeq 0$, если давление $P_{H_2O} \leq 1000$ бар. При более высоком давлении Г. Хельгесон рекомендует коррелировать термодинамические свойства водных растворов с диэлектрической характеристикой H_2O . Иной подход предлагается В. Л. Маршаллом (Marshall, 1969). В нем учитывается степень сольватации компонентов что создает трудности в практических расчетах, так как степень

сольватации компонентов раствора относится к величинам, требующим для своего определения дополнительных предположений. Очень важные результаты по оценке термодинамических характеристик компонентов водных растворов в докритической и закритической области получены в последнее время Б. Н. Рыженко (1974).

С целью упрощения дальнейшего изложения и его компактности введем дополнительные векторно-матричные обозначения:

$$(d^t)' = (d_1^t, \dots, d_k^t, \dots, d_p^t);$$

$$(y^j)' = (y_1^j, \dots, y_k^j, \dots, y_p^j);$$

Здесь верхний штрих обозначает транспонирование. При $p=7$:

$$d_1^t = 1; \quad d_2^t = -(T - 298,15); \quad d_3^t = TM_0 = A_z;$$

$$d_4^t = TM_1 = B_z; \quad d_5^t = TM_2 = C_z; \quad d_6^t = TM_3;$$

$$d_7^t = TM_4; \quad d_8^t = TM_5.$$

$$y_1^j = (\Delta G_{j298}^\circ)_j; \quad y_2^j = S_{298}^\circ; \quad y_3^j = a_0; \quad y_4^j = a_1;$$

$$y_5^j = a_2; \quad y_6^j = a_3; \quad y_7^j = a_4; \quad y_8^j = a_5.$$

Запишем согласно (5.9)

$$g_{jt}^0 = \sum_k d_k^t y_k^j \quad (k = 1, \dots, p; t \in R; \alpha \in L).$$

Тогда равенство (5.11) будет иметь вид

$$\Delta G_t^\circ = - \sum_j \Theta_{tj} \left(\sum_k d_k^t y_k^j \right) = - \sum_j \sum_k \Theta_{tj} d_k^t y_k^j \quad (5.12)$$

$$(t = 1, \dots, n(R); j \in L; k = 1, \dots, p).$$

Пусть

$$\Theta = \|\Theta_1, \dots, \Theta_j, \dots, \Theta_n(L)\|,$$

где

$$\Theta_j = \|\Theta_{tj} d_k^t\| \quad (t = 1, \dots, n(R); k = 1, \dots, p).$$

Развернутое представление векторов y' и ΔG будет следующим:

$$y' = (y_1^1, \dots, y_p^1, y_1^2, \dots, y_p^2, \dots, y_1^{n(L)}, \dots, y_p^{n(L)});$$

$$\Delta G' = (\Delta G_1^0, \dots, \Delta G_{n(R)}^0).$$

Теперь систему (5.12) можно записать в компактном виде:

$$\Theta y = \Delta G. \quad (5.13)$$

Задача согласования термодинамических свойств минералов сводится к определению y при выбранном критерии приближения. Согласование по чебышевскому критерию представляет собой задачу отыскания вектора \hat{y} , минимизирующего модуль максимального отклонения системы (5.13):

$$\min_y \max_R |\Delta G - \Theta y|.$$

Эта задача эквивалентна следующей задаче линейного программирования (Зуховицкий, Авдеева, 1967):

$$\min \{c'z/z \in \Omega; \underline{y} \leq y \leq \bar{y}; \lambda \geq 0; \gamma \geq 0\}. \quad (5.14)$$

Дадим развернутое представление обозначений в задаче (5.14)

$$c' = (0, \dots, 0, 1, \overbrace{0, \dots, 0}^{n(R) \cdot 2});$$

$$z' = (y', \lambda, \gamma')$$

y — вектор, характеристика которого дана выше, λ — скаляр, γ — $n(R)$ -мерный вектор,

$$\begin{bmatrix} \Theta \mathbf{1}_{n(R)} - E & 0 \\ -\Theta \mathbf{1}_{n(R)} & 0 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z \\ \lambda \\ \gamma' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta G \\ -\Delta G \end{bmatrix},$$

здесь E — единичная матрица размерностью $n(R) \times n(R)$ и

$$\mathbf{1}'_{n(R)} = \overbrace{(1, 1, \dots, 1)}^{n(R)}.$$

Поскольку все коэффициенты целевой функции $c'z$ в задаче (5.14) равны нулю, за исключением коэффициента при λ , равном единице, то $\hat{\lambda} = \min c'z = \min \lambda$.

Согласно теоремам двойственности линейного программирования существование решения задачи (5.14) влечет за собой и существование решения двойственной задачи: определить вектор u , максимизирующий $G'u$ при ограничениях:

$$\Omega = \begin{bmatrix} \theta' & -\theta' \\ \mathbf{1}'_{n(R)} & \mathbf{1}'_{n(R)} \\ -E' & 0 \\ 0 & -E' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ \lambda \\ \gamma' \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} c \\ \lambda \\ \gamma' \end{bmatrix}$$

Здесь $G' = (\Delta G', -\Delta G')$ и соответственно, $u = (u'_+, u'_-)$.

В силу теорем двойственности

$$\min \lambda = \max G'u$$

и

$$\hat{u} = \frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial G}$$

Двойственное решение задачи линейного программирования для чебышевского приближения можно интерпретировать как параметр, характеризующий изменение $\hat{\lambda}$ при малых изменениях G . Устойчивое решение задачи (5.14) обладает тем свойством, что малым колебаниям G соответствуют и малые колебания u . Практически малые колебания G не будут влиять на двойственное решение. В нашем случае можно сказать, что небольшие экспериментальные ошибки и некоторая несогласованность реакций минералообразования в единой совокупности не изменят двойственного решения u . Из устойчивости решений двойственной задачи и 2-й теоремы двойственности можно сделать вывод, что малые колебания в исходных термодинамических данных приведут также к малым колебаниям вектора u .

Таким образом, анализ двойственного решения задачи (5.14), а также величины $\hat{\lambda}$ позволяют произвести пересчет эволюционной системы согласования с целью корректировки неточно определенных значений $\Delta G t \in R$ и уточнить пределы двухсторонних ограничений на отдельные компоненты вектора u . Возможность корректировки опирается на естественное в данном случае предположение о том, что коллективная информация всей совокупности позволяет вносить исправления в те экспериментальные определения, которые характеризуются максимальными отклонениями.

Процедуру корректировки можно разбить на следующие операции.

Решается задача (5.14) по начальным входным параметрам. Определяются \hat{y} , $\hat{\lambda}$, \hat{u} . Вычисляется вектор невязок $\Delta G - \Theta y$. Затем пересчитывают $\Delta G_i^0 t \in R$. Исправление производится на $1/2$ величины невязки. Таким образом, можно сделать несколько шагов пересчетов до тех пор, пока дальнейшая корректировка не приводит к уменьшению максимальной невязки всей совокупности, или до появления несовместимости:

$$\begin{bmatrix} \Theta 1_{n(R)} - E & 0 \\ \Theta 1_{n(R)} & 0 \quad -E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \hat{z} \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} \Delta G \\ -\Delta G \end{bmatrix}.$$

Остановимся на проблеме практической реализации эволюционной системы на ЭВМ. Необходимым условием является наличие надежного программного комплекса, предназначенного для решения задач линейного программирования большой

размерности. Такие комплексы сейчас имеются или создаются во многих ВЦ (Яськова, 1974). Основное назначение программных комплексов — решение экономических задач линейного программирования большой размерности. Но эти же программы, благодаря их универсальности, могут быть успешно использованы и для создания эволюционной системы термодинамических свойств минералов и других веществ, согласованных с мировыми данными экспериментальной петрологии.

§ 3. ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР СОГЛАСОВАНИЯ

К настоящему времени в геохимии и петрологии накопился большой объем информации о свободных энергиях реакций минералообразования. Если проводить оптимизационные расчеты эволюционной системы сразу по всей совокупности экспериментально изученных реакций, то приходится считаться с трудностями, возникающими при численном решении задач линейного программирования очень большой размерности: резкое увеличение времени счета, накопление ошибок, плохая обзоримость входной и выходной информации. Однако вычислительная проблема существенно упрощается, если воспользоваться специфической особенностью матрицы Θ эволюционной системы. При соответствующей рациональной компоновке (агрегировании) реакций минералообразования, ей можно придать отчетливо выраженную блочную структуру с тесной связью уравнений внутри блоков и слабой — между отдельными блоками. Это обстоятельство делает целесообразным разбиение системы на ряд подсистем, соответствующих числу блоков матрицы Θ . Каждая подсистема характеризуется большим числом общих для нее уравнений с общими неизвестными. Число же общих неизвестных в каждой паре подсистем, если не принимать во внимание базисные величины, значительно меньше. Общее решение для всей эволюционной системы можно получить путем последовательной оптимизации каждой подсистемы с последующей увязкой их оптимальных решений.

В качестве численного примера ограничимся оптимизацией одной эволюционной системы согласования (1-я подсистема всей совокупности мирового фонда экспериментально изученных реакций минералообразования). Система включает следующие окислы (табл. 3): SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO — K_2O — Na_2O — H_2O — CO_2 .

Приведены температуры опорных точек равновесия рассматриваемых реакций минералообразования и величины $\Delta G_i^{\circ} t = 1, \dots, n(R)$, где $n(R)$ — общее число точек равновесия, равное 60. Дополнительные сведения о реакциях минералообразования, сведенных в табл. 3, см. в прил. 2.

Исходные и скорректированные значения ΔG_i^0 опорных реакций минералообразования

№ реакции	№ точки	Реакция	Т°С	ΔG^0 реакций, кал/моль	$(\Delta G - \Theta y)_1$	$(\Delta G - \Theta y)_2$	$(\Delta G - \Theta y)_3$	$\sum_{i=1}^3 (\Delta G - \Theta y)_i$	ΔG^0 реакции (согласованные)	
1	1	$Dc = Kp + H_2O$	400	-7792	142	078	-043	177	-7969	
	2		450	-9800	106	106	-061	105	-9905	
	3		500	-11607	162	162	-033	217	-11824	
	4		600	-15520	101	101	-062	096	-15616	
	5		700	-19050	200	200	-013	294	-19344	
2	6	$Pф = Анд + 3Кв + H_2O$	300	-1300	350	105	812	1267	-2567	
	7		400	-7297	-607	-324	036	-895	-6402	
	8		450	-10335	-1097	-544	-375	-2016	-8319	
	9		500	-13450	-1625	-783	-812	-3220	-10230	
3	10	$Pф = Дис + 3Кв + H_2O$	400	-7780	-1078	-560	-200	-1838	-5942	
4	11	$Pф + 3Дс = 4Дис + 4H_2O$	400	32160	-1625	-812	-812	-3249	-28911	
5	12	$Кл + 2Кв = Pф + H_2O$	300	-4845	0	0	0	0	-4845	
6	13	$2Цо + Сил + Кв = 4Ан + H_2O$	500	-21141	042	021	-706	-643	-20498	
	14		600	-26495	-220	-110	-397	-727	-25768	
	15		700	-32084	-548	-274	-260	-1082	-31002	
7	16	$2Цо + CO_2 = 3Ан + Ка + H_2O$	500	-6821	-755	-377	349	-783	-6038	
	17		600	-8760	-095	-047	239	097	-8857	
	18		700	-10520	403	202	186	791	-11311	
8	19	$2Цо + Мс + 2Кв = 4Ан + Сп + 2H_2O$	400	-21367	1537	503	-812	-1846	-19521	
	20		700	-44269	855	812	812	2479	-46748	
9	21	$Ан + 2Вол = Грос + Кв$	600	1445	-1540	-770	-770	-3080	4525	
	22		900	8293	445	222	222	890	7403	
	23		1100	12858	1625	812	812	3249	9609	
10	24	$4Цо + Кв = 5Ан + Грос + 2H_2O$	500	-23385	1625	-812	-640	1797	-25182	
	25		750	-48990	-1625	-812	-585	-3022	-45968	
11	26	$3Ан = Грос + 2Дис + Кв$	200	5780	-1625	-812	-812	-3249	9029	
	27		600	20300	591	296	295	1182	19118	
	28		1000	32950	1454	727	726	2907	30043	
12	29	$6Цо = 6Ан + 2Грос + Кр + 3H_2O$	550	-34713	1313	657	-812	1158	-35871	
	30		850	-70674	-844	422	198	-1068	-69606	
13	31	$Мс + Кв = Сп + А + H_2O$	600	-11480	-259	579	564	884	-12364	
	32		650	-13350	-194	458	443	707	-14057	
	33		725	-16123	-019	292	276	549	-16672	
14	34	$Мс = Сп + Кр + H_2O$	600	-10830	011	715	699	1425	-12255	
	35		$Мс = Сп + Кр + H_2O$	550	-9192	-267	726	712	1171	-10363
	36		$(X_{CO_2} = 0,5)$	625	-11841	057	659	643	1359	-13200
15	37	$Мс + 2Кв + Ка = Сп + Ан + CO_2 + H_2O$	400	-13708	-1625	458	443	-724	-12984	
	38		650	-33864	-917	092	076	-749	-33115	
16	39	$Пр = Аб + Кр + H_2O$	550	-10500	-608	-304	588	-324	-10176	
	40		650	-14200	-328	-164	812	320	-14520	
17	41	$Грос + 2Кр = 3Чер$	1200	-4883	-580	812	812	1044	-5927	
	42		1400	-9291	563	812	-100	1275	-10566	
	43		1600	-13698	1625	584	-872	1397	-15095	
18	44	$Ан = Чер + Кв$	1400	10806	587	116	414	1117	9689	
	45		1500	11009	386	116	543	1045	9964	

№ реакции	№ точек	Реакция	T°C	ΔC° реакций, кал/моль	$(\Delta C - \Theta y)_1$	$(\Delta C - \Theta y)_2$	$(\Delta C - \Theta y)_3$	$\sum_{i=1}^3 (\Delta C - \Theta y)_i$	ΔC° реакции (согласованные)
19	46	An + Гел + Кр = 3Чер	1200	7392	830	-379	-725	-274	7666
	47		1400	8651	871	253	382	1506	7145
20	48	Мар + Кв = An + А + Н ₂ О	450	-9023	-1625	660	-812	1777	-7246
	49		650	-14340	-339	-055	-199	-693	-13647
21	50	Мар = An + Кр + Н ₂ О	450	-8411	-1391	778	-696	-1309	-7102
	51		600	-13132	-771	090	-413	-1094	-12038
	52		700	-16379	-412	-464	-234	-1110	-15269
	53		450	-8271	-1321	812	-661	-1170	-7101
	54		600	-13100	-755	098	-405	-1062	-12038
22	55	4Мар + 3Кв = 2Цо + + 5Дис + 3Н ₂ О	650	-24676	-1625	-352	-812	-2789	-21887
23	56	2An + 2Гел = Грос + 3Чер	1200	19374	933	-019	-710	0204	19170
	57		1350	24099	1625	812	153	2590	21509
24	58	2An + 3Ка = Гел + Грос + + 3СО ₂	750	-32413	158	-131	-767	-740	-31673
	59		800	-37537	-093	-268	-794	-1155	-36382
	60		850	-42568	-324	-394	-812	-1530	-41038
Минимум максимальной ошибки, $\hat{\lambda}$					3250	1625	812		

Примечание. $(\Delta G - \Theta y)_i$, $i=3$ — поправки к исходным значениям ΔG_i° опорных реакций минералообразования в процессе шаговой корректировки. $\sum_{i=1}^3 (\Delta G - \Theta y)_i$ — суммарная поправка.

Входные данные системы представлены в табл. 4 и 5. Результаты согласования приведены в табл. 6. Линии моновариантных равновесий реакций минералообразования, построенные по выходным (в результате проведенного согласования) термодинамическим параметрам минералов (табл. 6), нанесены на графики (см. прил.2). Они приведены для сравнения и сопоставления с экспериментальными данными. Базисные термодинамические свойства введены в систему как фиксированные величины. Для уточнения термодинамических свойств полиморфных модификаций Al_2SiO_5 было проведено специальное согласование по чебышевскому критерию минимакса ошибки с фазовой диаграммой устойчивости дистена, андалузита и силлиманита, по М. Д. Холдвею (Holdaway, 1971).

Всего выполнено три шага оптимизации. Расчеты сделаны на БЭСМ-4. Использовалась программа модифицированного симплекс-метода с двухсторонними ограничениями (Байбородин, Меренков, 1970).

Поправки каждого шага оптимизации, а также величина суммарной поправки приведены в табл. 3.

Анализ выходных данных табл. 6 и сопоставление расчетных линий моновариантного равновесия с экспериментальными (см. рис. прил. 2) показывает, что оптимизируемая система характеризуется существенной величиной минимакса ошибки — 3250 кал/моль. Суммарная поправка не превышает эту величину.

Минимум максимального уклонения системы согласования (величина $\hat{\lambda}$) включает ошибки, обусловленные несогласованностью самих экспериментальных данных. Не все реакции минералообразования определены с большой точностью. Так, различие в ΔG_p^0 реакции 11 (Прил. 2), равновесие которой определялось И. Харием и Д. Кеннеди (Hariya, Kennedy, 1968) и Д. Хейсом (Haas, 1966), достигает 2,6 ккал/моль, если сравнивать данные обоих авторов. Можно с достаточным основанием предполагать, что такой же уровень погрешности могут иметь ΔG_i^0 и других реакций, условия равновесия которых определены при высоких давлениях (> 10 кбар) и температурах ($> 1000^\circ C$). Те реакции минералообразования, для которых выполнено большое число методически независимых определений условий равновесия различными исследователями, могут быть предварительно сопоставлены и критически проанализированы. Среди них могут быть выбраны наиболее приемлемые. Затем сопоставление расчетных кривых моновариантного равновесия с данными нескольких авторов также позволяет сделать повторную оценку надежности имеющихся экспериментальных данных. Расчетные кривые могут совпадать не с опорными определениями, выбранными первоначально, а с экспериментальными данными других авторов, которые вначале были отнесены к группе менее предпочтительных определений. Таким

Исходные термодинамические данные минералов, согласуемых в системе
 $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - Na_2O - K_2O - H_2O - CO_2$

Минерал	ΔG_f^0 , ккал/моль	Источ- ник	S_{298}^0 , э. е.	Источ- ник	$c_p = a + bT + cT^{-2}$			Источники
					a	$a \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Al ₂ O ₃ H ₂ O, Дс	-439,770	1	16,8	1	38,91	7,674	-14,23	2
	-438,612		16,87		39,91	8,674	-13,23	
	-437,450		16,94		40,91	9,67	-12,23	
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Кл	-910,000	1	48,2	1	73,68	22,56	-22,23	1
	-909,020		48,5		73,78	22,66	-22,13	
	-902,000		48,8		73,88	22,76	-22,03	
Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , Пф	-1262,500	1	56,1	1	90,83	19,62	-26,9	2
	-1259,545		56,6		91,83	20,62	-25,9	
	-1256,500		57,1		92,83	21,62	-24,9	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Ап	-956,460	1	48,1	1	64,32	13,6	-16,99	1
	-955,662		48,4		64,42	13,7	-16,89	
	-954,860		48,7		64,52	13,8	-16,79	
CaAl ₂ Si ₂ O ₆ , Чер	-748,120	1	31,77	3	54,52	5,33	-16,58	2
	-745,124		33,77		55,12	5,93	-15,98	
	-742,120		35,77		55,72	6,53	-15,38	
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ Мар	-1401,200	4	65,01	3	112,27	3,77	-38,3	2
	-1396,209		67,01		115,27	6,77	-35,3	
	-1391,200		69,01		118,27	9,77	-32,3	
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , Гел	-907,660	1	46,1	1	63,64	7,9	-15,22	1
	-904,662		47,4		63,74	8,0	-15,12	
	-901,660		48,7		63,84	8,1	-15,02	
Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH), Цо	-1549,200	1	75,45	3	110,76	11,04	-31,77	2
	-1546,256		77,45		113,76	14,04	-28,77	
	-1543,200		79,45		116,76	17,04	-25,77	
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , Грос	-1496,600	1	72,44	3	101,45	14,28	-24,06	2
	-1491,607		74,44		102,75	15,38	-22,86	
	-1486,600		76,44		104,05	16,58	-21,66	
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ , Мс	-1342,500	1	68,3	1	109,34	9,6	-34,67	2
	-1340,497		69,0		110,53	10,845	-33,814	
	-1330,500		69,7		111,68	12,09	-32,96	
NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ , Пар	-1329,500	5	65,5	1	105,8	14,56	-30,14	2
	-1328,700		65,6		105,96	14,73	-30,02	
	-1328,000		65,7		106,1	14,89	-29,91	

Примечание. Для каждого минерала: первая строка — нижнее ограничение; вторая — исходные значения; третья — верхнее ограничение. 1 — Карпов и др., (1971), 2, 3 — рассчитано по уравнению регрессии, 4 — рассчитано при 600°C (Storpe, Nitsch, 1974), 5 — рассчитано при 700°C (Chatterjee, 1970).

Таблица 5

Термодинамические свойства полиморфных модификаций Al_2SiO_5 , рассчитанные по чебышевскому критерию минимакса ошибок (Holdaway, 1971)

Минерал	$\Delta G_{f,298}^0$, ккал/моль	Источник	S_{298}^0 , э. е.	Источник	$c_p = a + \epsilon T + cT^{-2}$			Источник	Примечание
					a	$\epsilon \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
Апд	-583,650		22,48		41,12	6,22	-12,32		Нижнее ограничение Исходный Верхнее ограничение Согласованный
	-583,010	1	22,28	1	41,22	6,24	-12,22	1	
	-582,370		22,38		41,32	6,26	-12,12		
	-582,829		22,289		41,239	6,26	-12,32		
Дис	-583,218	2	20,02	1	41,05	6,98	-12,46	1	Исходный Согласованный
	-583,218		20,02		41,05	6,98	-12,46		
	-583,190		22,87		39,2	7,94	-11,12		
Сил	-582,490	1	22,97	1	39,3	8,04	-11,02	1	Нижнее ограничение Исходный Верхнее ограничение Согласованный
	-581,790		23,07		39,4	8,14	-10,92		
	-582,345		23,07		39,4	8,14	-10,92		

Примечание. 1—Карпов и др. (1971), 2—рассчитано по данным Дж. А. Шерера и О. Дж. Клеппа (Scheerer, Kleppa, 1973).

образом, результаты оптимизации дают дополнительную возможность критического анализа совокупности входных экспериментальных данных. Менее определенные выводы могут быть сделаны в отношении тех реакций, для которых известны одно или два определения условий равновесия. Однако независимо от этого как в первом, так и во втором случае результаты оптимизации позволяют делать аргументированные заключения, которые невозможно получить другими путями. Эти заключения независимы и объективны. Они опираются на следующее положение. Используя чебышевский критерий приближения, мы в результате проведения оптимизационных расчетов получаем наилучшую систему согласованных термодинамических величин с учетом того уровня неопределенности информации, которая была задана на входе модели согласования. Поэтому, если некоторая линия моновариантного равновесия, построенная по оптимальным (в смысле чебышевского критерия) термодинамическим свойствам минералов не совпадает с линией моновариантного равновесия, определенной экспериментально, то есть основания рассматривать это расхождение и как результат экспериментальной ошибки. Здесь исходим из того, что коллективная информация всей совокупности реакций минералообразования с их внутренними связями позволяет выявить экспериментальные определения, в наибольшей мере оказывающие

Таблица 6

Термодинамические свойства минералов, согласованных по чебышевскому критерию минимакса в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—H}_2\text{O—CO}_2$

Минерал	$\Delta G_{f,298}^0$, ккал/моль	Источ-ник**	S_{298}^0 , э. е.	Источ-ник	$c_p = a + bT + cT^{-2}$			Источ-ник
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Al_2O_3 , Кр*	-378,082	1	12,18	1	27,49	2,82	-8,38	1
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Дс	-439,742	4	16,8	4	38,91	7,674	-14,23	4
Al_2SiO_5 , Анд*	-582,829	2	22,29	2	41,24	6,26	-12,32	2
Al_2SiO_5 , Сил*	-582,345	2	23,07	2	39,4	8,14	-10,92	2
Al_2SiO_5 , Дис*	-583,218	3	20,02	2	41,05	6,98	-12,46	2
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Кл	-909,499	4	48,2	4	73,68	22,56	-22,23	4
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Пф	-1259,590	4	57,1	4	92,83	20,07	-24,90	4
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Ан	-954,860	4	48,7	4	64,52	13,8	-16,79	4
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, Чер	-743,041	4	35,77	4	55,72	5,457	-15,38	4
$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Мар	-1395,574	4	68,445	4	118,26	3,77	-38,30	4
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Гел	-905,443	4	48,7	4	63,84	8,1	-15,02	4
$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$, Цо	-1546,306	4	75,45	4	113,56	17,04	-31,77	4
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Грос	-1488,696	4	72,44	4	101,45	14,28	-24,06	4
CaCO_3 , Ка*	-269,980	1	22,2	1	24,98	5,24	-6,2	1
CaSiO_3 , Вол*	-369,415	1	19,6	1	26,64	3,6	-6,52	1
KAlSi_3O_8 , Сп*	-892,271	1	56,94	1	63,83	12,9	17,05	1
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Мс	-1336,201	4	69,7	4	111,68	12,09	-32,96	4
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Аб выс*	-882,695	1	54,67	1	66,946	10,23	-19,75	1
$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Пар	-1328,898	4	65,50	4	105,80	14,56	-30,14	4
$\alpha\text{—SiO}_2$, Кв*	-204,644	1	9,88	1	11,22	8,2	-2,7	1
$\beta\text{—SiO}_2$, Кв*	-204,579	1	8,782	1	14,41	1,94	—	1

* Термодинамические свойства минералов приняты при согласовании в качестве опорных.

** 1—Карпов и др. (1971); 2—см. табл. 5; 3—J.A. Schearer, O. J. Kleppa (1973); 4—согласование.

влияние на чебышевский минимум ошибки всей системы согласования.

Кроме погрешностей величин ΔG_i^0 , обусловленных ошибками эксперимента и несогласованностью экспериментальных определений различных авторов, дополнительную ошибку вносит также несогласованность термодинамических свойств минералов, базисных и корректирующихся в процессе оптимизации. Последние петрологические работы выявили значительные расхождения термодинамических свойств минералов, вычисленных из экспериментальных данных с этими же свойствами, рассчитанными из термохимических определений (Карпов и др., 1971, 1974; Карпов, Киселев, 1974; Zen, E-An, 1972; Thompson, 1973; Bird, Anderson, 1973; Haas, Holdaway, 1974; Shade, 1974; Chernosky, 1974; Ulbrich, Merino, 1974). Причина расхождения — значительная систематическая ошибка в термодинамических свойствах базисных минералов, определенных ранее термохимическими методами.

В нашем численном примере наибольшие отклонения (см. рисунки прил. 2) расчетных линий равновесия от экспериментальных отмечаются для реакции разложения мусковита (реакция 14), реакции разложения маргарита и маргарита с кварцем (реакции 21 и 20). Характерно, что реакции разложения с участием пирофиллита дают более высокие температуры равновесия, чем последние экспериментальные определения (реакции 2, 3, 4). Остальные реакции имеют удовлетворительное в пределах допустимой экспериментальной погрешности совпадение с PT условиями равновесия, установленными экспериментально.

Делать сейчас какие-либо окончательные выводы относительно выбора наиболее надежных термодинамических свойств минералов по результатам проведенных оптимизационных расчетов преждевременно. Необходимо провести дополнительные расчеты с различными вариантами входных ограничений. При этом главную проблему представляет выявление систематической погрешности в термодинамических свойствах базисных веществ.

Авторы книги предполагают в дальнейшем специальную публикацию результатов согласования в объеме всей совокупности экспериментально изученных реакций минералообразования.

АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА «СЕЛЕКТОР»¹

Программа написана на языке АЛГОЛ-60 для транслятора ТА-1М машины БЭСМ-4 (Ляшенко, 1967; Лавров, 1967) и предназначена для расчета химического равновесия в мульти-системах. Следует подчеркнуть принципиальное различие между проблемой расчета химических равновесий в системах и в мульти-системах.

При расчете равновесия в системах априори известны фазы, которые будут находиться в равновесии. Может случиться так, что некоторые фазы из задаваемого списка (число не более числа независимых инертных компонентов) при расчете равновесия исчезают, например, растворяются. Но это исчезновение в ходе итераций происходит в рамках системы и не создает какой-либо дополнительной вычислительной проблемы.

При расчете химического равновесия в мультисистемах число фаз, предполагаемых в равновесии, значительно превышает число независимых инертных компонентов мультисистемы. Здесь ставится иной, термодинамически более содержательный класс задач — определить, какие именно фазы из данного множества будут находиться в равновесии для заданных условий температуры, давления и данного вектора химического состава мультисистемы. Для определенности рассмотрим изобарно-изотермические равновесия. Построение надежного алгоритма для расчета химического равновесия в мультисистемах не относится к числу тривиальных проблем. Пока известно всего два экспериментально проверенных алгоритма. В работе Р. Болла (Boll, 1961) предложено обобщение расчетной схемы Бринкли (Brinkley, 1947). Совсем недавно Ю. Ма и С. Шипман (Ma, Shipman, 1972) распространили метод Нафтали (Naphtali, 1959) на мультисистемы. Интересная особенность алгоритма Ю. Ма и С. Шипмана — «доводка» грубого решения итерационным методом Ньютона. Таким образом, вывод о необходимости применения при расчете химических равновесий комбинированного алгоритма с обязательным включением в конечную

¹ Составили и отладили программу Л. А. Казьмин, О. А. Халиуллина, И. К. Карпов.

стадию расчета метода Ньютона (Карпов, Казьмин, 1972) получил у Ю. Ма и С. Шипмана независимое подтверждение. Однако в обоих алгоритмах используется стехиометрический аппарат уравнений химических реакций. Это обстоятельство вносит ничем не оправданные усложнения и неудобства. Кроме того, постановка задач физико-химического расчета у Р. Болла, Ю. Ма и С. Шипмана несовершенна и в термодинамическом отношении, что в конечном итоге объясняется ограниченными возможностями используемого ими математического аппарата. Достаточно сказать, что в их постановке не предусматривается получение численных значений химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы.

Общий подход к задачам физико-химического моделирования природных процессов минералообразования как к задачам оптимального программирования позволяет найти наиболее простое и в то же время термодинамически наиболее полное решение проблемы расчета химических равновесий в мультисистемах.

Программа «Селектор» является обобщением комбинированного алгоритма и программы «Наискорейший спуск — Вайт» (Карпов, Казьмин, 1972) на мультисистемы. Теоретическим обоснованием «Селектора» являются условия равновесия в мультисистемах с ограничениями в виде системы линейных уравнений баланса масс, установленных ранее (Карпов и др., 1971), и теорема Б. И. Пшеничного (1970), обобщающая метод Ньютона (Демидович, Марон, 1970) на системы неравенств.

Условия равновесия в мультисистеме, выведенные на основе приложения математической теории оптимального программирования, записываются следующим образом:

$$\sum_j \left[\exp \left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i \right) \right] - 1 \leq 0; \quad j \in \Phi_{S_0} \setminus \Phi_S; \quad (1)$$

$$-c_j + \sum_i a_{ij} u_i \leq 0; \quad j \in l_\alpha; \quad \alpha \in \Phi_{I_0} \setminus \Phi_I; \quad (2)$$

$$\sum_j \left[\exp \left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i \right) \right] - 1 = 0; \quad j \in l_\alpha; \quad \alpha \in \Phi_S; \quad (3)$$

$$-c_j + \sum_i a_{ij} u_i = 0; \quad j \in l_\alpha; \quad \alpha \in \Phi_I; \quad (4)$$

$$\sum_i a_{ij} x_j - b_i = 0; \quad j \in L; \quad i \in N; \quad (5)$$

$$x_j = X_\alpha \exp \left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i \right); \quad j \in l_\alpha \cap J; \quad \alpha \in \Phi_J; \quad (6)$$

$$X_\alpha \geq 0; \quad \alpha \in \Phi; \quad (7)$$

где i — индекс стехиометрической единицы независимых компонентов в системе ($i = \overline{1, n}$);

j — индекс зависимого компонента;

α — индекс фазы

l_α — множество компонентов в фазе α ;

$L = \{1, 2, 3, \dots, m\}$ — конечное множество целых индексов, показывающих количество компонентов в системе $\bigcup_\alpha l_\alpha = L$.

Φ — множество фаз мультисистемы $\Phi_I = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) = 1\}$; $\Phi_S = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) > 1\}$;

$n_0(l_\alpha)$ — первоначально задаваемое количество компонентов в фазе α . Всегда $\sum_\alpha n_0(l_\alpha) = m$.

$$\Phi_J = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) \neq 0\};$$

$$S1 = \{j/j \in L; x_j > \varepsilon\};$$

$$S2 = \{j/j \in l_\alpha; n(l_\alpha) > 1; \alpha \in \Phi\};$$

$$S = S1 \cap S2;$$

$$I = \{j/j \in l_\alpha; n(l_\alpha) = 1; \alpha \in \Phi\};$$

$$J = S \cup I = IS1;$$

$$N = \{i/1 \leq i \leq n\},$$

b_i — вектор исходного химического состава, элемент которого есть число молей стехиометрической единицы i в мультисистеме ($i = \overline{1, n}$);

x_j — количество молей компонента j в мультисистеме;

X_α — общее количество молей компонентов в фазе α ;

$$\Phi_{S_0} = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n_0(l_\alpha) > 1\};$$

$$\Phi_{I_0} = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n_0(l_\alpha) = 1\};$$

$$c_j = z_j / (RT + \ln \gamma_j);$$

$$z_j = z_j^0 + (Z_{T,P} - Z_T^0);$$

$$z_j^0 = (\Delta Z_{j298}^0)_j + (Z_T^0 - Z_{298}^0)_j;$$

$(\Delta Z_{j298}^0)_j$ — изобарно-изотермический потенциал образования компонента j при 25°C и 1 атм из элементов в стандартном состоянии;

$(Z_T^0 - Z_{298}^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала j от 25°C до $T^\circ\text{C}$ при 1 атм;

$(Z_{T,P} - Z_T^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала j от 1 атм до P бар при $T^\circ\text{C}$;

R — универсальная газовая постоянная;

γ_j — коэффициент активности компонента j при соответствующем выборе стандартного и отчетного состояния;

u_j — химический потенциал независимого компонента i ;

$\|a_{ij}\|$ — матрица, элемент которой a_{ij} показывает число молей независимого компонента i в компоненте j .

В качестве независимых переменных мультисистемы принимаются $u_i (i \in N$ и $X_\alpha (\alpha \in \Phi)$. Значения $x_j (j \in J)$, таким образом, рассматриваются как зависимые переменные от $u_i (i \in N)$ и $X_\alpha (\alpha \in \Phi)$.

Обозначим $J^- = \Phi_0$ и $I^0 = \Phi_J \cup N$, заметив, что всегда $n(J^0) \leq 2n(N)$. Запишем систему равенств и неравенств (1) — (5) в компактном виде

$$\begin{aligned} f_k &\leq 0; & k \in I^-; \\ f_k &= 0; & k \in I^0. \end{aligned} \quad (8)$$

Пусть $F(x) = \max (\max f_k, \max |f_k|)$.

Обозначим $I_\Delta^- = \{k/k \in I^-; f_k \geq F(x) - \Delta\}$; $I_\Delta^0 = \{k/k \in J; |f_k| \geq F(x) - \Delta\} \cup N$.

Δ выбирается так, чтобы всегда $n(I_\Delta^- \cup I_\Delta^0) \leq 2n(N)$. Применяя к системе $f_k = 0; k \in I^- \cup I_0$ алгоритм расчета химического равновесия (число фаз не больше числа независимых компонентов), получаем процесс

$$\begin{aligned} u^r &= u^{r-1} + \lambda^r \Delta u^r; \\ X^r &= X^{r-1} + \lambda^r \Delta X^r, \quad (r=0, 1, 2, \dots), \end{aligned}$$

который сходится к решению системы (8). Здесь λ выбирается экспериментально с соблюдением условия $F(x)^r \leq F(x)^{r-1}$.

Критерием окончания процесса служит $F(x)^r \leq \varepsilon$, где ε — близкое к нулю положительное число, определяемое экспериментально.

В программе «Селектор» введены блок расчета изобарно-изотермического потенциала системы $G2(x)$ и процедура «Дебай»¹

$$G2(x) = \sum_{j \in J} c_j x_j + \sum_{\substack{j \in S_w \cap S1 \\ \alpha \in \Phi_S}} x_j \ln(x_j/X_\alpha) + \sum_{\substack{j \in S_w^0 \cap S1 \\ \alpha \in \Phi_{жс}}} x_j \ln(x_{j_w}/X_\alpha).$$

x_{j_w} — количество молей воды в мультисистеме,

Φ_S — подмножество тех фаз системы, которые состоят более чем из одного компонента,

$$\Phi_{жс} = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n(l_\alpha) > 1; n(\Phi_{жс}) = 1\};$$

S_w — подмножество всех компонентов водного расчета,

S_w^0 — подмножество всех компонентов водного расчета, исключая воду,

¹ В настоящей программе это комбинированный алгоритм «Наискорейший спуск» — «Вайт». См. блок-схему (рис. 1, Прил. 1).

$$S_w^0 = S_w \setminus j_w;$$

$$I_0 = \{j/j \in l_\alpha; n_0(l_\alpha) = 1\} \Phi_0 = \Phi \setminus \Phi_j.$$

Процедура «Дебай» предназначена для расчета коэффициентов активности компонентов водного раствора. Основой расчетного алгоритма процедуры «Дебай» является формула Г. Хельгесона, представляющая модификацию метода Дебая — Хюккеля (Helgeson, 1969), которая приведена нами к виду, удобному для использования на ЭВМ

$$\lg \gamma_j = - \frac{A \cdot e_j^2 \sqrt{I}}{1 + d_j B \sqrt{I}} + B' I. \quad (9)$$

Здесь γ_j — коэффициент активности компонента j в водном растворе;

e_j — заряд компонента j ;

A, B — характеристические параметры Дебая-Хюккеля;

d_j — эффективные параметры компонента j ;

B' — параметр «опорного электролита»;

I — ионная сила раствора $I = \frac{1}{2} \sum_j e_j^2 x_j$.

Расчет γ_j производится с запаздыванием на одну итерацию, т. е. значения γ_j , вычисленные по x_j предыдущей итерации, экстраполируются в последующую. В зависимости от ионной силы раствора и переключателя работы процедуры (числа I) возможны различные обращения к процедуре «Дебай».

1. Если $I \geq 3$ и ионная сила больше 0,01, то обращение к процедуре происходит на каждой итерации счета.

2. Если $I = 2$ и ионная сила больше 0,001, то обращение к процедуре «Дебай» происходит только из процедуры «Вайт» на каждой итерации.

3. Если $I = 1$, то обращение к процедуре происходит только один раз перед выходом на конец счета из процедуры «Вайт».

4. Если $I = 0$, то процедура «Дебай» в расчетах не участвует (в случае ненужности расчета коэффициентов активности).

Процедурой предусматриваются различные варианты расчета и присвоения коэффициентов активности. Для этого используются ячейки массива d . Минимальное значение d_j принимается равным 3. Поэтому для этих целей используются целые числа 2, 1, 0, -1.

1. Если $d_j = 0$, то γ_j остается без изменения (равна вводной).

2. Если $d_j = 1$, то γ_j присваивается γ_{CO_2} , растворенного в воде.

3. Если $d_j = -1$, то γ_j (для ионов Na^+ , Cl^-) рассчитывается по уравнению регрессии.

4. Если $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2$, то $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывается по уравнению регрессии.

5. Если $d_j > 2$ и $l_j \neq 0$, то γ_j рассчитывается по приведенной выше формуле.

Инструкция к программе

Программа занимает оперативную память машины с 1001₍₈₎ по 2035₍₈₎ ячейки. Поле, необходимое для СП и процедур, — 6000₍₈₎; рабочее поле занимает ячейки с 2036₍₈₎ по 6000₍₈₎.

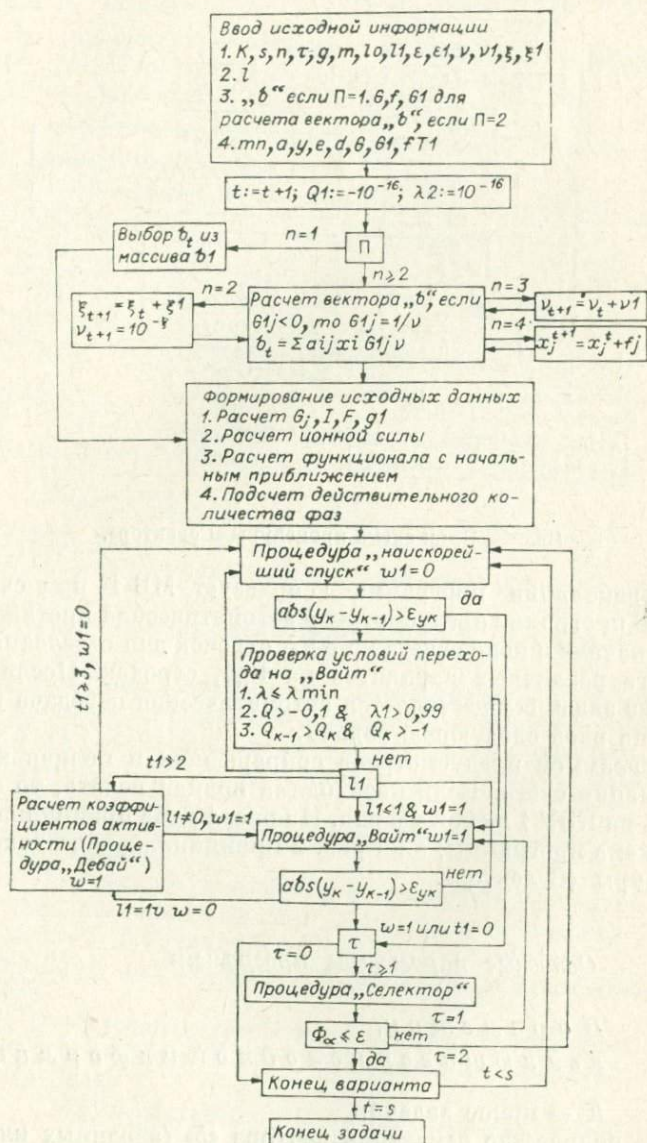


Рис. 1. Блок-схема программы «Селектор».

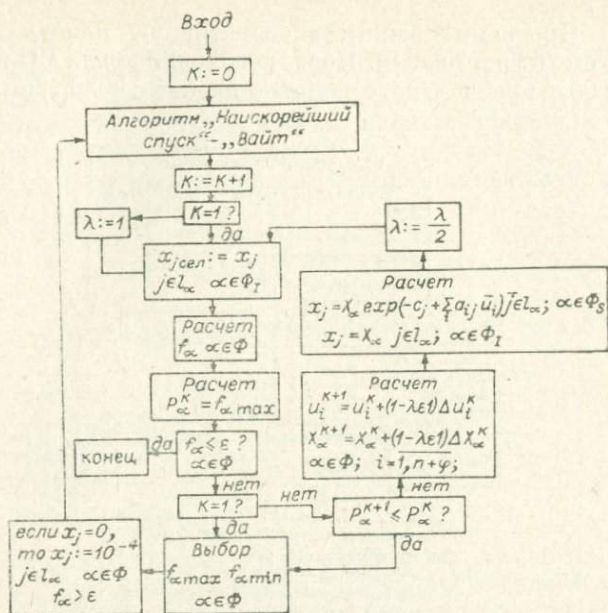


Рис. Блок-схема процедуры «Селектор».

При трансляции программа использует МБ-1 при счете — МБ-3. В программе предусмотрена автоматическая протяжка бумаги в начале и конце счета на 30(8) строчек для отделения друг от друга различных вариантов на 10(8) строчек. После счета одной из задач осуществляется автоматическая передача управления на ввод следующей задачи.

Программой предусмотрена сокращенная и полная выдача информации счета. Если необходима полная печать, то нужно нажать на КЗУ 1 любой разряд. На рис. 1 дана принципиальная блок-схема программы, а на рис. 2 принципиальная блок-схема процедуры «Селектор».

Основные параметры программы

П а р а м е т р ы,

являющиеся исходной информацией

K — номер задачи;

S — количество изменений вектора «b» (вводимых или рассчитываемых);

p — переключатель расчета векторов « b »; $p=1$ — все векторы « b » вводятся; $p > 1$ — все векторы « b » рассчитываются;

τ — переключатель для процедуры «Селектор»,

$\tau=0$ — процедура «Селектор» в расчете не участвует;

$\tau=1$ — процедура «Селектор» используется с переходом на процедуру «Вайт»;

$\tau \geq 2$ — процедура «Селектор» используется с переходом на процедуру «Наискорейший спуск»,

g — общее количество фаз,

m — количество независимых компонентов, включая условные электронейтральности;

l_0 — предпоследний номер компонента водной фазы;

l_1 — переключатель процедуры «Дебай»;

$\varepsilon = \frac{|x_j^r - x_j^{r-1}|}{x_j^r}$ — точность счета;

$\varepsilon_1 = \frac{|x_j^r - x_j^{r-1}|}{\Delta x_{j,l}^r}$ — точность изменения шага в процедуре «Селектор»;

$\xi^t = \xi^{t-1} + \xi_1$ — показатель степени, определяющий относительную скорость опорной реакции (t — номер варианта счета).

$\xi_1 = \xi^t - \xi^{t-1}$ — показатель изменения ξ , если $p=2$, то ξ и ξ_1 вводятся равным 0.

$v^t = 10^{-\xi^t}$ — начальная степень протекания опорной реакции;

$v_1 = v^t - v^{t-1}$ — показатель изменения v , если $p=3$, то $v_1=0$.

$l[1 : g]$ — массив с целыми элементами, каждая компонента которого указывает количество компонентов в фазе α .

$b_1[1 : S, 1 : m]$ — вектор исходного химического состава системы, если $p > 1$, то b_1 не вводится, а вводятся вместо него три следующих массива:

- 1) $G[1 : L]$ — массив мольных количеств компонентов, участвующих в реакции.
- 2) $f[1 : L]$ — массив поправок, изменяющих мольные количества компонентов. Если хотя бы один член массива f не равен 0, то $p=4$ для данной задачи.
- 3) $G_1[1 : L]$ — массив относительных скоростей растворения твердых фаз.

$mn[1 : S]$ — массив количества молей какой-либо соли, содержащейся больше чем 0,1 моля в растворе (вводится для каждого вектора).

$a[1 : L, 1 : m]$ — матрица стехиометрических коэффициентов;

$y[1 : L]$ — массив начальных приближений для каждого компонента.

$e[1 : I0+1]$ — массив электрзарядности ионов и комплексов водного раствора,

$d[1 : I0+1]$ — влияние ионов и комплексов в водном растворе.

$z[1 : L]$ — массив значений функций z_T для каждого компонента.

$\gamma[1 : L]$ — массив значений коэффициентов активности компонентов (для идеальных случаев $\gamma_j=1$, $j=\overline{1, L}$).

$P[1 : L]$ — массив значений давлений для каждого компонента.

$T1$ — температура в °С.

Рабочие параметры программы

$g1, k, \alpha, \beta, \sigma, i, j, t, v, \Phi, w, w1, T, Q, Q1, F, \lambda, M, \lambda2, \lambda_{\min}, \varepsilon, \varepsilon1, \rho, A, BO, B1, I, P, P1.$

fc, fw, fn — рабочие ячейки программы для организации различных циклов счета.

$X[1 : g]$ — массив для подсчета текущих значений общего количества молей компонентов в фазе α .

$Y[1 : g]$ — массив для подсчета предыдущих значений общего количества молей компонентов в фазе α .

$\pi[1 : m]$ — массив множителей Лагранжа в процедуре «Вайт».

$n[1 : g]$ — массив количества действительных компонентов ($\neq 0$) в каждой фазе.

$c[1 : m+g1]$ — массив невязки баланса масс в процедуре «Наискорейший спуск» и «Вайт».

$nn[1 : L]$ — массив номеров компонентов по порядку.

$x[1 : L]$ — текущее значение мольного количества компонента.

$b[1 : m]$ — текущее значение вектора b .

$R[1 : m+g1+1, 1 : m+g1+1]$ — массив для формирования системы уравнений в процедурах «Наискорейший спуск» и «Вайт».

$u[1 : m+g1]$ — массив для множителей Лагранжа в процедуре «Наискорейший спуск».

$\Phi[1 : g]$ — массив для расчета величины формулы 4 по фазам в процедуре «Селектор».

$u1[1 : g]$ — массив для подсчета изменений множителей Лагранжа в процедуре «Селектор».

*Параметры программы,
которые выводятся на печать
(по порядку)*

Программой предусматривается сокращенная выдача информации на печать и полная. Информация, отмеченная звездочкой, относится к сокращенной печати. Печатается информация в нормализованном виде.

- *1. K — номер задачи.
- *2. r — номер итерации.
- *3. g, m, e .
- *4. v, v_1, ξ, ξ_1 .
- *5. $l[1 : g], L, l_0$.
- 6. $a[1 : L, 1 : m]$.
- 7. $e[1 : l_0 + 1], d[1 : l_0 + 1]$.
- * Протяжка бумаги $10_{(8)}$ строк.
- *8. t — номер варианта.
- *9. r — номер итерации.
- 10. $v\xi$ (печатается, если вектор b рассчитывается, а не вводится).
- *11. $b[1 : m]$.
- *12. $T_1, ^\circ\text{C}$.
- *13. $T_1, ^\circ\text{K}$.
- *14. $z_T[1 : L]$.
- *15. $P[1 : L]$.
- *16. $\gamma[1 : L]$.
- *17. $y[1 : L]$.
- *18. $nn[1 : L]$.
- *19. $X[1 : g]$.
- *20. $n[1 : g]$.
- *21. $G_2(x)$.
- 22. НБМ — невязка баланса масс¹.
- 23. r
- 24. $w^r[1 : m + g_1]$ } — печатается только в переходной ите-
- 25. $w^{r-1}[1 : m + g_1]$ } рации с процедуры «Наискорейший
- спуск» на процедуру «Вайт».
- 26. $\Delta w^r[1 : m + g_1]$ — печатается, если на данной итерации работает процедура «Вайт» и в последней итерации счета (исключая переходную с «Наискорейшего спуска» на «Вайт»).
- 27. $w^r[1 : m + g_1]$ — не печатается в переходной итерации с «Наискорейшего спуска» на «Вайт».
- 28. $x^r[1 : L]$.
- 29. $X[1 : g]$.
- 30. $Q^r, \lambda_{\max}^r, \lambda^r, \lambda_{\min}^r$ — печатается только в тех итерациях, где работает процедура «Наискорейший спуск»².

¹ НБМ = $\sum_j a_{ij}x_j - b_i$. При решении на 1-й итерации, если $Q > 0$, то производится корректировка начального приближения $y[1 : L]$. Для компонентов водной фазы $y'_j = 0,5$, $y'_{j_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,9 J_{j_{\text{H}_2\text{O}}}$. Для остальных $y'_j = 0,7y_j$. Корректировка производится до тех пор, пока $Q < 0$, причем тогда НБМ будет печататься столько раз, сколько производилась корректировка.

² $Q^r, \lambda_{\max}^r, \lambda^r, \lambda_{\min}^r$ — рабочие параметры алгоритма «Наискорейший спуск» (Карпов и др., 1971).

31. $G^2r(x)$ } печатается только на
 32. $f_{\alpha\max}, f_{\alpha\min}$ } той итерации, где ра-
 33. f_{α}^r (нормализованное) } ботает «Селектор»,
 34. f_{α}^r (с фиксированной запятой) } $\tau \neq 0$ (кроме послед-
 ней итерации счета)¹.
- *35. $Q, \lambda_{\max}, \lambda$ — печатается только при сокращенной пе-
 чати и только на последней итерации счета.
- *36. $ur[1:L]$ — печатается только на последней итерации
 счета.
- *37. IIIIII — признак работы «Селектора» } — не печатает-
 *38. номер обращения к «Селектору» } ся на послед-
 } ней итерации.
- *39. $x[1:L]$ — печатается на той итерации, где работает
 «Селектор».
- *40. $nn[1:L]$ — печатается на последней итерации.
- *41. $X[1:g]$ — печатается на той итерации, где работает
 «Селектор».
42. I } — печатается только на той итерации,
 43. $\gamma[1:L]$ } где работает процедура «Дебай» $l=3; I >$
 $> 0,001$.
- *44. $G^2(x)$ — печатается только на последней итерации.
45. $(НБМ)^r$ — невязка баланса масс на текущей итерации
46. I } — печатается только на последней ите-
 47. $\gamma[1:L]$ } рации.
 48. $\ln x[1:L]^2$ }

Подготовка исходной информации

Исходная информация пробивается на перфокарты и формируется в следующем порядке.

На первой карте набиваются восемь чисел соответствующих следующим параметрам $K, S, \mu, \tau, g, m, l_0, l$ и для них пробивается одна контрольная сумма. На второй карте набивается шесть чисел, соответствующих следующим параметрам: $\varepsilon, \varepsilon_1, \nu, \nu_1, \xi, \xi_1$ и для них пробивается одна контрольная сумма. Далее пробиваются в указанном порядке отдельно друг от друга с контрольными суммами следующие массивы:

$${}^1f_{\alpha} = -c_j + \sum_i a_{ij}u_i, \quad \alpha \in \Phi_J;$$

$$f_{\alpha} = \sum_j \left[\exp \left(-c_j + \sum_i a_{ij}u_i \right) \right] - 1, \quad \alpha \in \Phi_S;$$

$f_{\alpha\max}$ — максимальное положительное при $\alpha \in \Phi$;

$f_{\alpha\min}$ — минимальное положительное при $\alpha \in \Phi$.

² При печати массива $\ln x[1:L]$ некоторые его компоненты печатаются как 77777777. Это значит, что если $x_j=0, j \in L$, то $\lg x_j$ не существует

$l[1 : g]$ — водная фаза всегда должна стоять первой.

$b1[1 : S, 1 : m]$ — если $n=1$; если $n > 1$, то вместо $b1$ следующие три массива:

$G[1 : L], f[1 : L], G1[1 : L]$ — водная фаза всегда должна стоять первой, компонента воды последней.

$mn[1 : S]$.

$a[1 : L, 1 : m]$.

$y[1 : L]$ (водная фаза первая, компонента воды в ней последняя).

$e[1 : W+1]$.

$d[1 : W+1]$.

$z[1 : L]$.

$\gamma[1 : L]$.

$P[1 : L]$.

$T1$.

Если система не содержит водную фазу, то в карте № 1 $W=0$ и массивы e и d вводятся как нулевые.

Перфокарты № 1 и № 2 ставятся с контрольными суммами и отделяются друг от друга двумя чистыми перфокартами. Далее ставятся в указанном порядке все массивы с $K\Sigma$ (контрольная сумма) и отделяются друг от друга также двумя чистыми картами.

Инструкция для работы с программой на машине

1. Ввести программу считающего устройства, нажав предварительно клавишу МБ, с которым будет транслироваться программа и 44 разряд КЗУ-IV, если нужно напечатать программу.

2. После трансляции программы нажать любую клавишу КЗУ-I, если нужно выдать при счете полную информацию. На КЗУ-IV по третьему адресу зафиксировать РП=6 000₍₈₎. Ввести исходные данные. Счет.

3. После окончания счета первого варианта произойдет автоматическая протяжка бумаги (число вариантов равно числу векторов b , вводимых или рассчитываемых) и начнет считаться следующий вариант.

4. После окончания счета задачи произойдет автоматическая передача управления на ввод следующей задачи и машина остановится. Если нужно считать следующую задачу, то следует «пуском» ввести исходные данные, счет и т. д.

Контрольная тестовая задача

В качестве контрольной задачи используется расчет продуктов выветривания (аутигенные минеральные фазы и состав водного раствора, равновесного с ними). Исходная

Исходные данные тестового примера: $S=2$, $\tau=1$, $\varphi=20$, $m=9$, $l_0=24$,
 $T_1=25^\circ\text{C}$

$l_1=1$, $\varepsilon=0,01$, $\varepsilon_1=0,5$, $\nu=0,0001$, $\nu_1=0$, $\xi=4$, $\xi_1=1$, $m_n[1:2]=[0:0]$,

Компоненты	Количество компо- нентов в фазе	Стехиометрические коэффициенты независимых компонентов							
		K	Na	Ca	Mg	Fe	Al	Si	H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al ³⁺		0	0	0	0	0	1	0	0
Al(OH) ²⁺		0	0	0	0	0	1	0	1
Al(OH) ₂ ⁺		0	0	0	0	0	1	0	2
Al(OH) ₃		0	0	0	0	0	1	0	3
Al(OH) ₄ ⁻		0	0	0	0	0	1	0	4
H ₄ SiO ₄		0	0	0	0	0	0	1	4
H ₃ SiO ₄ ⁻		0	0	0	0	0	0	1	3
Fe ²⁺		0	0	0	0	1	0	0	0
Fe ³⁺		0	0	0	0	1	0	0	0
Fe(OH) ⁺		0	0	0	0	1	0	0	1
Fe(OH) ₂ ⁺		0	0	0	0	1	0	0	2
Fe(OH) ₂ ²⁺		0	0	0	0	1	0	0	1
Fe(OH) ₂	25	0	0	0	0	1	0	0	2
Fe(OH) ₃		0	0	0	0	1	0	0	3
Fe(OH) ₄ ⁻		0	0	0	0	1	0	0	4
K ⁺		1	0	0	0	0	0	0	0
Na ⁺		0	1	0	0	0	0	0	0
Ca ²⁺		0	0	1	0	0	0	0	0
Mg ²⁺		0	0	0	1	0	0	0	0
H ₂ CO ₃		0	0	0	0	0	0	0	2
HCO ₃ ⁻		0	0	0	0	0	0	0	1
CO ₃ ²⁻		0	0	0	0	0	0	0	0
H ⁺		0	0	0	0	0	0	0	1
OH ⁻		0	0	0	0	0	0	0	1
H ₂ O		0	0	0	0	0	0	0	2
0,9NaAlSiO ₈ ·0,1CaAl ₂ × Si ₂ O ₈ (олигоклаз)	1	0	0,9	0,1	0	0	1,1	2,9	0
0,8KAlSi ₃ O ₈ ·0,2NaAl× Si ₃ O ₈ (микроклин)	1	0,8	0,2	0	0	0	1	3	0
0,5KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ × 0,5KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (биотит)	1	1	0	0	1,5	1,5	1	3	2

0	Зарядность l	Радиус влияния	Молярные количе- ства G	Поправка на x_j/f	Относительные скорости g_1	Начальное приближение y	Функция z_T , кал/моль	Коэффи- циент ак- тивности γ	Давление бар	
										11
0	3	9	0	0	1	-09	5	-116 000	0,9646	1
1	2	6	0	0	1	-10	42	-166 211	0,9836	1
2	1	6	0	0	1	-07	26	-216 240	0,9959	1
3	0	0	0	0	1	-07	17	-264 937	1	1
4	-1	6	0	0	1	-09	19	-311 220	0,9959	1
4	0	0	0	0	1	-06	15	-312 600	1	1
4	-1	4,5	0	0	1	-10	13	-299 273	0,9958	1
0	2	6	0	0	1	-07	16	-20 300	0,9836	1
0	3	9	0	0	1	0	0	-2 520	0,9646	1
1	1	4,5	0	0	1	0	0	-50 126	0,9958	1
2	1	4,5	0	0	1	-16	26	-106 200	0,9958	1
1	2	6	0	0	1	0	0	-55 910	0,9836	1
2	0	0	0	0	1	-14	16	-108 600	1	1
3	0	0	0	0	1	0	0	-152 690	1	1
4	-1	4,5	0	0	1	0	0	-198 000	0,9958	1
0	1	3	0	0	1	-07	19	-67 700	0,9957	1
0	1	4	0	0	1	-07	24	-62 539	0,9958	1
0	2	6	0	0	1	-08	25	-132 180	0,9836	1
0	2	8	0	0	1	-07	16	-108 900	0,9839	1
1	0	0	0	0	1	-04	12	-49 965	1	1
1	-1	4,5	0	0	1	-05	24	-41 275	0,9958	
1	1	4,5	0	0	1	-10	52	-27 185	0,9834	1
0	1	9	0	0	1	-05	21	0	0,9960	1
1	-1	3,5	0	0	1	-08	48	-37 595	0,9959	1
1	0	0	55,51	0	-1	02	551	-56 690	1	1
8			1	0	1,5	0	0	-890 634	1	1
8			1	0	1	0	0	-890 720	1	1
12			1	0	1,1	0	0	-1 281 744	1	1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SiO ₂ (кварц аморфный)	1	0	0	0	0	0	0	1	0	
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O (гиббсит)	1	0	0	0	0	0	2	0	6	
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (бемит)	1	0	0	0	0	0	2	0	2	
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (диаспор)	1	0	0	0	0	0	2	0	2	
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (каолинит)	1	0	0	0	0	0	2	2	4	
K _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ (К-монтмориллонит)	1	0,33	0	0	0	0	2,33	3,67	2	
Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ (Na-монтмориллонит)	1	0	0,33	0	0	0	2,33	3,67	2	
Ca _{0,161} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ (Ca-монтмориллонит)	1	0	0	0,167	0	0	2,33	3,67	2	
Mg _{0,161} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ (Mg-монтмориллонит)	1	0	0	0	0,167	0	2,33	3,67	2	
K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (ОН) ₂ (иллит)	1	0,6	0	0	0,25	0	2,3	3,5	2	
FeOОН (гетит крупнозернистый)	1	0	0	0	0	1	0	0	1	
FeOОН (гетит мелкозернистый)	1	0	0	0	0	1	0	0	1	
Fe ₂ O ₃ (гематит)	1	0	0	0	0	2	0	0	0	
Al ₂ O ₃ (корунд)	1	0	0	0	0	0	2	0	0	
CaCO ₃ (кальцит)	1	0	0	1	0	0	0	0	0	
FeCO ₃ (сидерит)	1	0	0	0	0	1	0	0	0	
Вектор «в» (мольные количества независимых компонентов)	v=10-5		v=10-4							
	II вариант	I вариант								
	0,000019	0,00019	0,000245	0,000245	0,000245	0,000165	0,000165	0,000485	0,001555	411,02022
	0,0000245	0,000245	0,000245	0,000245	0,000165	0,000165	0,000485	0,001555	411,02022	411,02022

* Запись—09 5 обозначает число 0,5·10⁻⁹.

порода — гранит. Исходная информация дана в таблице.

В настоящем тестовом примере в вектор «в» и матрицу стехиометрических коэффициентов независимых компонентов не вводятся условия электронейтральности, поскольку концентрации окисленного железа и его комплексов пренебрежимо малы.

При решении этой задачи изложенным выше методом получены следующие результаты.

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
2			1	0	2	0	0	— 204 298	1	1
6			0	0	1	—04	1	— 550 400	1	1
4			0	0	1	0	0	— 435 200	1	1
4			0	0	1	0	0	— 437 300	1	1
9			0	0	1	0	0	— 903 480	1	1
12			0	0	1	0	0	—1 279 600	1	1
12			0	0	1	0	0	—1 277 760	1	1
12			0	0	1	0	0	—1 279 240	1	1
12			0	0	1	0	0	—1 275 340	1	1
12			0	0	1	0	0	—1 300 980	1	1
2			0	0	1	—05	1	— 117 248	1	1
2			0	0	1	0	0	— 113 175	1	1
3			0	0	1	0	0	— 177 245	1	1
3			0	0	1	0	0	— 378 158	1	1
1			0	0	1	0	0	— 170 945	1	1
1			0	0	1	0	0	— 61 995	1	1
55,510452	55,51452									

Контрольный пример № 1
(полная печать)

1 вариант. $x=(0,000\ 00016218132;$
 $0,000\ 000\ 000\ 000\ 020737458;$
 $0,000\ 000\ 000\ 020363132;$ $0,000\ 000\ 00221\ 47872;$
 $0,000\ 000\ 004\ 295\ 8976;$ $0,000\ 688\ 6952;$ $0,000\ 009\ 672\ 4183;$
 $0,000\ 000\ 000\ 002460\ 39118;$ $0;$ $0;$
 $0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 106\ 822\ 9592;$ $0;$

0,000 000 000 000 005 988 5514;
 0,000 000 000 000 000 280 10592;
 0,000 000 000 000 000 105 18546; 0,000 124 93147;
 0,000 245 00042; 0,000 025 000677; 0,000 037 299 605;
 0,000 011 765 083; 0,000 413 99224; 0,000 001 683 446;
 0,000 000 012 718 965; 0,000 000 831 1286; 55,50822;
 0; 0; 0,000 065 068 524; 0; 0; 0; 0; 0;
 0; 0; 0; 0,000 180 22529; 0;
 0,000 067 39721; 0; 0; 0; 0; 0;
 $X=(55,509\ 778; 0; 0; 0,000\ 065\ 068\ 524;$
 $0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;$
 0,000 180 22529; 0; 0,000 067 39721;
 0; 0; 0; 0;)
 $F(x)=-5312,0440.$

2 вариант. $x=(0,000\ 000\ 000\ 000\ 032\ 397\ 142;$
 0,000 000 000 006 995 625; 0,000 000 001 133 1657;
 0,000 000 019 785 253; 0,000 000 005 995 9915; 0,000 106 79276;
 0,000 000 234 28484; 0,000 000 000 584 96825; 0; 0;
 0,000 000 000 000 000 663 37129; 0;
 0,000 000 000 000 037 710 378; 0,000 000 000 000 000 279 29812;
 0,000 000 000 000 000 016 383 477; 0,000 019 01125;
 0,000 024 514 418; 0,000 002 505 8261;
 0,000 016 537 989; 0,000 011 765 674; 0,000 064 670 821;
 0,000 000 039 958 308; 0,000 000 079 266 915;
 0,000 006 129 80987; 55,509 696; 0; 0; 0; 0; 0;
 0 0,000 024 236 541; 0; 0; 0; 0; 0;
 0,000 016 499 416; 0; 0; 0; 0; 0;
 $X=(55,509\ 924; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;$
 0,000 024 236 541; 0; 0; 0; 0; 0;
 0,000 016 499 416;
 0; 0; 0; 0; 0); $F(x)=-5311,2918.$

Время счета примера 30 мин.

К о н т р о л ь н ы й п р и м е р № 2
(к р а т к а я п е ч а т ь)

1 вариант. $x=(0,000\ 000\ 000\ 000\ 016\ 226\ 074;$
 0,000 000 000 000 020 747 268; 0,000 000 000 020 373 41;
 0,000 000 002 215 755 5; 0,000 000 004 297 6926;
 0,000 688 687 82; 0,000 009 672 1274; 0,000 000 000 002 4615651;
 0; 0; 0,000 000 000 000 000 106 8266; 0; 0;
 0,000 000 000 000 000 106 8266; 0; 0,000 000 000 000 0059897 588;
 0,000 000 000 000 000 280 11033; 0,000 000 000 000 000 105 18509;
 0,000 124 92609; 0,000 245 00042; 0,000 025 000 677;
 0,000 037 291 916; 0,000 011 765 083; 0,000 413 984 23;
 0,000 001 683 3801; 0,000 000 012 7192; 0,000 006;
 831 086 76; 55,50822; 0; 0; 0,000 065 073 906; 0; 0;
 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0,000 180 222 98; 0;

0,000 067 389 137; 0; 0; 0; 0; 0);
 $X=(55,509\ 778; 0; 0; 0,000\ 065\ 073\ 906;$
 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;
 0,000 180 222 98; 0; 0,000 067 389 137; 0; 0; 0; 0; 0);
 $F(x)=5312,0440.$

2 вариант. $x=(0,000\ 000\ 000\ 000\ 032\ 437\ 133;$
 0,000 000 000 007 004 0957;
 0,000 000 001 134 5112; 0,000 000 019 808 284;
 0,000 000 006 002 832; 0,000 106 7928; 0,000 006 234 279 49;
 0,000 000 000 588 367 41; 0; 0; 0,000 000 000 000 000667194 92;
 0; 0,000 000 000 000 037 927 736;
 0,000 000 000 000 000 280 901 43;
 0,000 000 000 000 000 016 477 144;
 0,000 019 011 25; 0,000 024 514 418;
 0,000 002 505 826 3; 0,000 016 537 99;
 0,000 011 765 674; 0,000 064 669 321;
 0,000 000 039 956 459; 0,000 000 079 268 762;
 0,000 000 129 806 86; 55,509 696; 0; 0; 0; 0; 0;
 0; 0; 0,000 024 236 525; 0; 0; 0; 0; 0;
 0,000 016 499 412; 0; 0; 0; 0; 0);
 $X=(55,509\ 942; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;$
 0,000 024 236 525; 0; 0; 0; 0;
 0,000 016 499 412; 0; 0; 0; 0; 0);
 $F(x)=-5311,2918.$

Время счета примера 20 мин.

ПРОГРАММА «СЕЛЕКТОР»

```

begin integer g, g1, m, k,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , i, j, s, t, v, l0, l1,
L, K,  $\Phi$ , w, w1,  $\tau$ ,  $\pi$ ;
real T, T1, Q, Q1, F,  $\lambda$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_{\min}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\rho$ ,  $\xi$ ,  $\xi_1$ , v, v1, A, B0,
B1, I, P, P1;
go to  $\Pi$ ;
H : p0105(77, 7775, 0207, 7777);
H1 : p0105(77, 7775, 0033, 7777);
 $\Pi$  : p0042(K, s,  $\pi$ ,  $\tau$ , g, m, l0, l1,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_1$ , v, v1,  $\xi$ ,  $\xi_1$ ); p0105(50, 2140,
0, H); p0105(70, H, 0, 0); p1041(K);
t : =k : =0; p1041(k); p1041(g, m,  $\varepsilon$ ); p1041(v, v1,  $\varepsilon$ ,  $\xi_1$ );
begin integer array l[1 : g]; p0042(l, L : =0;
for  $\alpha$  : =1 step 1 until g do L : L+l[ $\alpha$ ]; p1041(l, L, l0);
begin array a[1 : L, 1 : m], y, f, G, G1[1 : L], X, Y1[1 : g],
 $\pi$ [1 : m]; integer array n[1 : g];
procedure НБМ;
begin p1050(148, 2001,  $\pi$ ); for J:=1 step 1 until m do
begin for i : =1 step 1 until L do
if  $y[i] > 10^{-19}$  then  $\pi[j] := \pi[j] - a[i,j] \times y [i]$ 
end;
end;
```

```

    p0105(20, 1, 0, V); if V ≠ 0 then p1041(π); p1050(158, 2101,
    π)
end;
procedure МНОЖИТЕЛЬ;
begin array c[1:m+g1]; p1050(148, 2101, c);
    p1050(148, 3001, π); for j:=1 step 1 until m do
    π[j]:=π[j]+c[j]; Φ:=0;
for α:=1 step 1 until g do if n[α] ≠ 0 then;
begin Φ:=Φ+1; Y1[α]:=Y1[α]+c[m+Φ];
if Y1[α] < 10-19 then Y1[α]:=0
end;
    p1050(158, 3001, π)
end;
    if π=1 then begin array b1[1:s, 1:m];
    p0042(b1); p1050(158, 2401, b1) end;
    if π ≠ 1 then p0042(G, f, G1); p1050(158, 2601, G);
    p1050(158, 2701, f); p1050(158, 2801, G1);
    p0042(a, y); p1050(158, 1, a); p1050(158, 3801, y);
    p0105(20, 1, 0, V);
begin array d[1:l0]; integer array e[1:l0];
    p0042(e, d); p0105(20, l, 0, V); if V ≠ 0 then
    p1041(e, d); p1050(158, 2201, e); p1050(158, 2301, d)
    end;
    p0042(G, G1, f, T1); p1050(158, 4001, G);
    p1050(158, 5001, G1); p1050(158, 6001, f);
    Γ: p0105(50, 2140, 0, H1); p0105(70, H1, 0, 0); t:=t+1;
    p1041(t); K:=k:=0; p1041(k); w:=w1:=0;
    Q1:= -110-16;
    λ2:= 110-16; if π=1 then go to Γ1 else go to Γ2;
Γ1: begin array b1[1:s, 1:m], b[1:m]; p1050(148, 2401, b1);
    for j:=1 step 1 until m do b[j]:=b1[t, j];
    p1041(b); p1050(158, 2001, b); go to Γ3
end;
Γ2: begin array x[1:L], b[1:m];
    p1050(148, 2601, x); p1050(148, 2701, f); p1050(148, 2801, G1)
    p1041(v, ξ); for i:=1 step 1 until L do
    if G1[i] < 0 then G1[i]:=1/v;
for j:=1 step 1 until m do begin b[j]:=0;
for i:=1 step 1 until L do b[j]:=b[j]+a[i, j]×x[j]×G1[i]×v
end;
    p1041(b); p1050(158, 2001, b); if π=2 then
    begin ξ:=ξ+ξ1; v:=10↑(-ξ) end;
    if π=3 then v:=v+v1; if π=4 then
    begin for i:=1 step 1 until L do begin x[i]:=x[i]+f[i];
    if x[i] < 0 then x[i]:=0 end p1050(158, 2601, x) end
end;
Γ3: begin integer array nn[1:L];
    procedure ФИД;

```

```

begin p1050(148, 4001, G); p1050(148, 5001, y);
p1050(148, 6001, f); T := T1 + 273,16; p1041(T1);
p1041(T); p1041(G); p1041(y); p1041(f);
for i := 1 step 1 until L do
G1[i] := G[i] / (1,98717 * T) + ln(f[i]);
if l0 ≠ 0 then for i := 1 step 1 until l0 do
G1[i] := G1[i] + ln(55,51); p1050(158, 3701, G1);
for i := 1 step 1 until L do g1[i] := g1[i] + ln(y[i]);
p1050(158, 3501, G1); p1050(148, 3801, y); p1041(y);
for i := 1 step 1 until L do nn[i] := i; p1041(nn);
F := 0; δ := 1; β := 0; for α := 1 step 1 until g do
begin: X[α] := 0; n[α] := 0; β := β + l[α];
for i = δ step 1 until β do begin X[α] := X[α] + y[i];
if y[i] > 10-19 then n[α] := n[α] + 1 end;
δ := δ + l[α] end; p1041(X); p1041(n); δ := 1; β := 0;
for α := 1 step 1 until g do begin β := β + l[α];
for i := δ step 1 until β do if y[i] > 10-19 then
begin f[i] := (ln(y[i]/x[α]) + G1[i]) * y[i];
F := F + f[i] end else f[i] := 0; Y1[α] := X[α];
δ := δ + l[α] end; p1041(F); g1 := 0;
for α := 1 step 1 until g do if Y1[α] > 10-19 then g1 := g1 + 1
end;
ФИД; end;
И : k := k + 1;
ИИ : НБМ; begin array R[1 : m + g1 + 1, 1 : m + g1 + 1],
c[1 : m + g1];
procedure РЕШЕНИЕ;
begin for j := 1 step 1 until m do begin
for β := 1 step 1 until m do begin R[j, β] := 0;
for i := 1 step 1 until L do if y[i] > 10-19 then
R[j, β] := R[j, β] + a[i, j] a[i, β] xy[i] end end;
for j := 1 step 1 until m do begin δ := 1; Φ := β := 0;
for α := 1 step 1 until g do begin β := β + l[α];
if Y1[α] > 10-19 then begin Φ := Φ + 1; R[j, m + Φ] := 0;
for i := δ step 1 until β do R[j, m + Φ] := R[j, m + Φ] +
a[i, j] y[i]; R[m + Φ, j] := R[j, m + Φ] end;
δ := δ + l[α] end end;
for j := 1 step 1 until m do begin c[j] := π[j];
for i := 1 step 1 until L do if y[i] > 10-19 then
c[j] := c[j] + a[i, j] f[i] end; δ := 1; Φ := β := 0;
for α := 1 step 1 until g do begin β := β + l[α];
if Y1[α] > 10-19 then begin Φ := Φ + 1; c[m + Φ] := 0;
for i := δ step 1 until β do c[m + Φ] := c[m + Φ] + f[i] end;
δ := δ + l[α] end; for j := 1 step 1 until g1 do begin
for α := 1 step 1 until g1 do R[m + j, m + α] := 0 end;
for j := 1 step 1 until m + g1 do R[j, m + g1 + 1] := c[j];
p1052(m + g1 + 1, m + g1, R); for j := 1 step 1 until m + g1 do
c[j] := R[j, m + g1 + 1]; p1050(158, 2101, c)

```

```

end;
РЕШЕНИЕ; end;
begin array  $x[1:L]$ ,  $u[1:m+g1]$ ,
procedure ЛЯМБДА;
begin  $p1050(148, 2101, u)$ ;  $\delta := -1$ ;  $\Phi := \beta := 0$ ;
  for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do begin  $\beta := \beta + l[\alpha]$ ;
    if  $Y1[\alpha] > 10^{-19}$  then begin  $\Phi := \Phi + 1$ ;  $X[\alpha] := 0$ ;
      for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do begin  $x[i] := y[i]$ 
        ( $u[m+\Phi+1]) - f[i]$ ; for  $j := 1$  step 1 until  $m$  do
           $x[i] := x[i] + y[j]u[j]a[i, j]$ ;  $X[\alpha] := X[\alpha] + X[\alpha] + x[i]$ ;
           $f[i] := x[i] - y[i]$  end; end else begin
        for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do begin  $x[i] := 0$ ;  $f[i] := 0$ 
          end; end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;  $\lambda := \lambda := 1$ ;
           $\lambda \min := -1$ ; for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do if  $f[i] \neq 0$  then
             $x[i] := -y[i]/f[i]$  else  $x[i] := -1000000$ ;
            for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do if  $x[i] < 0$  and
               $x[i] > \lambda \min$  then  $\lambda \min := x[i]$  else begin
                if  $x[i] < \lambda$  and  $x[i] > 0$  then  $\lambda := x[i]$  end;
                 $\rho := .1x \lambda$ ;  $\lambda := .99999x \lambda$ 
            end;
  end; ЛЯМБДА;
end;

```

```

end;
begin array  $x[1:L]$ ,  $Y[1:g]$ ,  $u[1:m+g1]$ ;
procedure СПУСК;
begin  $p1050(148, 2101, u)$ ;  $p1050(148, 3501, G)$ ;
   $S : \delta := -1$ ;  $\beta := 0$ ; for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do
    begin  $\beta := \beta + l[\alpha]$ ; for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do
      begin if  $n[\alpha] \neq 0$  then begin  $x[i] := y[i] + \lambda \times f[i]$ ;
        if  $x[i] < 0$  then go to B end; if  $n[\alpha] = 1$  and
           $x[i] < .1 \cdot 10^{-6}$  then  $x[i] := 0$ ; if  $n[\alpha] = 0$  then
             $x[i] := 0$  end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;  $\delta := 1$ ;  $\beta := 0$ ;
            for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do begin  $Y[\alpha] := 0$ ;  $n[\alpha] := 0$ ;
               $\beta := \beta + l[\alpha]$ ; for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do begin
                if  $x[i] > 10^{-19}$  then  $n[\alpha] := n[\alpha] + 1$ ;
                 $Y[\alpha] := Y[\alpha] + x[i]$  end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;
                if  $l0 \neq 0$  then for  $i := 1$  step 1 until  $l0$  do
                   $G1[i] := G[i] - \ln(x[l0+1]/Y[1])$ ;  $Q := 0$ ;  $\delta := 1$ ;
                   $\beta := 0$ ; for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do begin  $\beta := \beta + l[\alpha]$ ;
                     $T := Y[\alpha] + \lambda \times (X[\alpha] - Y[\alpha])$ ; for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do
                      begin if  $x[i] > 10^{-19}$  and  $T > 10^{-19}$  then begin
                         $F := \ln(x[i] - \ln(T))$ ;  $Q := Q + f[i] \times (G1[i] + F) +$ 
                          ( $f[i] \times Y[\alpha] - (X[\alpha] - Y[\alpha]) \times x[i]) / (Y[\alpha] +$ 
                           $\lambda \times (X[\alpha] - Y[\alpha]))$  end; end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;
                          if  $Q > 0$  and  $k=1$  then go to B; if  $Q > 0$  and
                             $k \geq 2$  then go to Д; if  $Q1 > Q$  and  $Q > -1$  then go to V;
                             $F := 0$ ;  $\delta := 1$ ;  $\beta := 0$ ; for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do
                              begin  $\beta := \beta + l[\alpha]$ ; for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do
                                begin if  $x[i] < 10^{-19}$  then  $f[i] := 0$  else begin
                                   $f[i] := \ln(x[i] - \ln(Y[\alpha]))$ ;  $f[i] := (f[i] + G1[i]) \times x[i]$ ;
                                   $F := F + f[i]$  end; end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;  $p0105(20, 1, 0, v)$ ;
            end;

```

if $v \neq 0$ then begin $p1041(k)$; $p1041(u)$; $p1041(x)$;
 $p1041(Y)$; $p1041(Q, \lambda_1, \lambda, \lambda \min, F)$ end; $p1050(158, 3801, x)$;
 for $j := 1$ step 1 until m do $\pi[j] := u[j]$; $p1050(158, 3001, \pi)$;
 $\lambda_2 := \lambda$; $Q_1 := Q$; for $\alpha := 1$ step 1 until g do $Y1[\alpha] :=$
 $= Y[\alpha]$;

if $Q > -5$ and $\lambda_1 > 0.9$ and $K \leq 3$ and
 $\tau \neq 0$ then go to E else go to II ;

B : for $i := 1$ step 1 until L do

$y[i] := .99 y[i]$; go to III ;

Π : HBM; $k := k+1$;

begin array $R[1 : m+g_1+1, 1 : m+g_1+1]$, $c[1 : m+g_1]$;

procedure СИСТЕМА;

begin for $j := 1$ step 1 until m do begin

for $\beta := 1$ step 1 until m do begin $R[j, \beta] := 0$;

for $i := 1$ step 1 until L do

$R[j, \beta] := R[j, \beta] + a[i, j] a[i, \beta] y[i]$ end end;

for $j := 1$ step 1 until m do begin

$\delta := 1$; $\Phi := \beta := 0$;

for $\alpha := 1$ step 1 until g do

begin $\beta := \beta + l[\alpha]$; if $Y1[\alpha] > 10^{-19}$ then begin

$\Phi := \Phi + 1$; $R[m+\Phi, j] := 0$; for $i := \delta$ step 1 until β do

$R[m+\Phi, i] := R[m+\Phi, j] + a[i, j] y[i]$ end;

$\delta := \delta + l[\alpha]$ end end; $p1050(148, 3101, f)$;

for $j := 1$ step 1 until m do begin $\delta := 1$; $\Phi := \beta := 0$;

for $\alpha := 1$ step 1 until g do begin $\beta := \beta + l[\alpha]$;

if $Y1[\alpha] > 10^{-19}$ then begin $\Phi := \Phi + 1$; $R[j, m+\Phi] := 0$;

for $i := \delta$ step 1 until β do $R[j, m+\Phi] := R[j, m+\Phi] +$

$a[i, j] y[i] / Y1[\alpha]$ end; $\delta := \delta + l[\alpha]$ end; end;

for $j := 1$ step 1 until g_1 do begin

for $\alpha := 1$ step 1 until g_1 do $R[m+j, m+\alpha] := 0$ end;

for $j := 1$ step 1 until m do $c[j] := \pi[j]$;

$\delta_1 := 1$; $\Phi := \beta := 0$; for $\alpha := 1$ step 1 until g do

begin $\beta := \beta + l[\alpha]$; if $Y1[\alpha] > 10^{-19}$ then begin

$\Phi := \Phi + 1$; $R[m+\Phi, m+\Phi] := -1$;

for $i := \delta$ step 1 until β do if $l[\alpha] = 1$ then

begin $R[m+\Phi, m+\Phi] := 0$; $c[m+\Phi] := 0$ end

else begin $R[m+\Phi, m+\Phi] := R[m+\Phi, m+\Phi] + f[i]$;

$c[m+\Phi] := Y1[\alpha] - X[\alpha]$ end; end; $\delta := \delta + l[\alpha]$ end;

for $j := 1$ step 1 until $m+g_1$ do $R[j, m+g_1+1] := c[j]$;

$p1052(m+g_1+1, m+g_1, R)$;

for $j := 1$ step 1 until $m+g_1$ do $c[j] := R[j, m+g_1+1]$;

$p1050(158, 2101, v)$

end;

СИСТЕМА;

end;

МНОЖИТЕЛЬ

W : begin array $c[1 : m+g_1]$, $x[1 : L]$;

procedure ВАЙТ;

begin $w_1 := 1$ $p1050(148, 3001, \pi)$; for $i := 1$ step 1 until L do

```

begin  $f[i] := -G1[i]$ ; for  $j := 1$  step 1 until  $m$  do
 $f[i] := f[i] + \pi[j] \times a[i, j]$ ; if  $\text{abs}(f[i]) < 43.75$  then
 $f[i] := \exp(f[i])$  else  $f[i] := 0$  end;  $p1050(158, 3101, f)$ ;
 $\delta := 1$ ;  $\beta := 0$ ; for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do begin
 $\beta := \beta + l[\alpha]$ ;  $X[\alpha] := 0$ ;  $n[\alpha] := 0$ ;
for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do begin if  $l[\alpha] = 1$  then
 $x[i] := Y1[\alpha]$  else  $x[i] := f[i] \times Y1[\alpha]$ ;
if  $x[i] > 10^{-19}$  then  $x[i] := 0$ ; if  $x[i] < 10^{-19}$  then
 $n[\alpha] := n[\alpha] + 1$ ;  $X[\alpha] := X[\alpha] + x[i]$  end;
 $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;  $F := 0$ ;  $p1050(148, 3701, G)$ ;
if  $l0 \neq 0$  then for  $i := 1$  step 1 until  $l0$  do
 $G1[i] := G[i] - \ln(x[l0 + 1] / X[1])$ ;
 $\delta := 1$ ;  $\beta := 0$ ; for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do begin
 $\beta := \beta + l[\alpha]$ ; for  $i := \delta$  step 1 until  $\beta$  do
begin if  $x[i] > 10^{-19}$  then  $f[i] := 0$  else begin
 $f[i] := \ln(x[i] - \ln(X[\alpha]))$ ;  $f[i] := (f[i] + G1[i])$ 
 $x[i]$  end;  $F := F + f[i]$  end;  $\delta := \delta + l[\alpha]$  end;
 $p0105(20, 1, 0, v)$ ; if  $v \neq 0$  then begin  $p1041(k)$ ;
 $p1050(148, 2101, c)$ ;  $p1041(c)$ ;  $p1041(\pi)$ ;
 $p1041(x)$ ;  $p1041(X)$ ;  $p1041(F)$  end;
 $p1050(158, 3801, x)$ ;  $g1 := 0$ ;
for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do if  $Y1[\alpha] > 10^{-19}$  then
 $g1 := g1 + 1$ ; for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do
if  $\text{abs}(x[i] - y[i]) > \varepsilon$ ;  $y[i]$  then begin
for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do  $y[i] := x[i]$ ; go to И2
end; for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do  $y[i] := x[i]$ ;
if  $Q > -.1$  and  $\lambda1 > .99$  then go to W;  $g1 := 0$ ;
for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do if  $Y1[\alpha] > 10^{-19}$  then
 $g1 := g1 + 1$ ; for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do
if  $\text{abs}(x[i] - y[i]) > \varepsilon$   $y[i]$  then begin
for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do  $y[i] := x[i]$ ; go to И1 end;
И1 : for  $i := 1$  step 1 until  $L$  do  $y[i] := x[i]$ ;
for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do  $X[\alpha] := Y[\alpha]$ ; go to E;
В :  $\lambda = \lambda - 0.002 x \lambda$ ; if  $\lambda \geq \lambda \text{ min}$  then go to S else go to V;
Д :  $\lambda = \lambda - 0.002 \lambda$ ; if  $\lambda < \rho$  then go to V else go to S;
V : for  $\alpha := 1$  step 1 until  $g$  do
 $X[\alpha] := Y1[\alpha]$ ; go to W;
И1 : end;
СПУСК;
end
if  $w = 0$  then go to D else go to E;
И2 : end;
ВАЙТ;
end;
go to Л;
D : begin array  $\gamma [1 : L]$ ,  $\gamma1$ ,  $d[1 : l0]$ ;
integer array  $f[1 : l0]$ ;
procedure ДЕБАЙ;

```

begin $w : 1;$

$A := .3793321 + .00438364 T1 - .272_{10^{-4}} x T1 \uparrow 2 + .7743_{10^{-7}} T1 \uparrow 3;$

$BO := .3289725 + .6231_{10^{-4}} T1 + 61_{10^{-6}} T1 \uparrow 2;$

$B1 := .0428 - .9629_{10^{-4}} T1 + .199210^{-5} T1 \uparrow 2 - .7211_{10^{-8}} T1 \uparrow 3; p1050(148, 2201, e);$

$p1050(148, 2301, d); p1050(148, 3701, G1);$

$I := 0; \text{for } i := 1 \text{ step } 1 \text{ until } l0 \text{ do}$

$I := I + .5 \quad y[i] \quad e[i] \uparrow 2; Q := \text{sqrt}(I);$

$\text{for } i := 1 \text{ step } 1 \text{ until } l0 \text{ do if } e[i] = 0 \text{ then}$

$\gamma 1[i] := 1 \text{ else begin } \gamma 1[i] := ((-A \quad f[i] \uparrow 2 \times Q) / (1 + d[i] \quad BO \quad Q) + B1 \quad I) .30259;$

$G1[i] := G1[i] + \gamma 1[i] - \ln(y[l0 + 1] / X[1]);$

$\gamma 1[i] := \exp(\gamma 1[i]) \text{ end; } p1050(148, 5001, \gamma);$

$\text{for } i := 1 \text{ step } 1 \text{ until } l0 \text{ do } \gamma[i] := \gamma 1[i];$

$p1050(158, 5101, \gamma); p0105(20, 1, 0, v);$

$\text{if } v \neq 0 \text{ then begin } p1041(I); p1041(\gamma) \text{ end;}$

end;

ДЕБАЙ;

end;

go to II;

E : if $\tau = 0$ then go to II;

begin array $\Phi, u1[1:g], c[1:m+g1];$

procedure s e l;

begin $K := K + 1; \lambda := 1; w := 0;$

$\mathcal{K} : \beta := 0; \delta := 1; \text{for } \alpha := 1 \text{ step } 1 \text{ until } g \text{ do}$

$\text{begin } \Phi[\alpha] := 0; \beta := \beta + l[\alpha];$

$\text{for } i := \delta \text{ step } 1 \text{ until } \beta \text{ do begin } G[i] := -G1[i];$

$\text{for } j := 1 \text{ step } 1 \text{ until } m \text{ do } G[i] := G[i] + a[i, j] \quad \pi[j];$

$\text{if } l[\alpha] > 1 \text{ then } G[i] := \exp(G[i]);$

$\Phi[\alpha] := \Phi[\alpha] + G[i] \text{ end; if } l[\alpha] > 1 \text{ then}$

$\Phi[\alpha] := \Phi[\alpha] - 1; \delta := \delta + l[\alpha] \text{ end;}$

$P := 1_{10^{-16}}; Q := 100; \text{for } \alpha := 1 \text{ step } 1 \text{ until } g \text{ do}$

$\text{if } \Phi[\alpha] > \varepsilon \text{ then begin if } \Phi[\alpha] > P \text{ then}$

$P := \Phi[\alpha]; \text{if } \Phi[\alpha] < Q \text{ then } Q := \Phi[\alpha] \text{ end;}$

$p0105(20, 1, 0, v); \text{if } v \neq 0 \text{ then begin } p1041(P, Q);$

$p1041(\Phi); \Phi := 1; \text{for } \alpha := 1 \text{ step } 1 \text{ until } g \text{ do}$

$p0740(\Phi[\alpha], \Phi, 0, 1, 4, 6) \text{ end; if } P < \varepsilon \text{ then}$

$\text{go to II; if } K := 1 \text{ then go to III; if } P < P1 \text{ then}$

$\text{go to III; } p1050(148, 2901, \pi); p1050(148, 2101, c);$

$\text{for } j := 1 \text{ step } 1 \text{ until } m \text{ do } \pi[j] := \pi[j] +$

$(1 - \lambda \quad \varepsilon 1) \times c[j]; \Phi := 0; \text{for } \alpha := 1 \text{ step } 1 \text{ until } g \text{ do}$

$\text{if } n[\alpha] \neq 0 \text{ then begin } \Phi := \Phi + 1; u1[\alpha] := c[m + \Phi] \text{ end}$

$\text{else } u1[\alpha] := 0; p1050(148, 3301, Y1);$

$\text{for } \alpha := 1 \text{ step } 1 \text{ until } g \text{ do } Y1[\alpha] := Y1[\alpha] +$

$(1 - \lambda \quad \varepsilon 1) \quad u1[\alpha]; p1050(158, 3001, \pi);$

$\text{for } i := 1 \text{ step } 1 \text{ until } L \text{ do begin } f[i] := -G1[i];$

$\text{for } j := 1 \text{ step } 1 \text{ until } m \text{ do}$

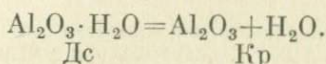
```

f[i] := f[i] +  $\pi$ [j] × a[i, j]; if abs(f[i]) < 43.75 then
f[i] := exp(f[i]) else f[i] := 0; end p1050(158, 3101, f);
 $\beta$  := 0;  $\delta$  := 1; for  $\alpha$  := 1 step 1 until g do begin
 $\beta$  :=  $\beta$  + l[ $\alpha$ ]; X[ $\alpha$ ] := 0; n[ $\alpha$ ] := 0;
for i :=  $\delta$  step 1 until  $\beta$  do begin if l[ $\alpha$ ] = 1 then
y[i] := Y1[ $\alpha$ ] else y[i] := f[i] × Y1[ $\alpha$ ];
if y[i] < 10-19 then y[i] := 0; if y[i] > 10-19 then
n[ $\alpha$ ] := n[ $\alpha$ ] + 1; X[ $\alpha$ ] := X[ $\alpha$ ] + y[i] end;
 $\delta$  :=  $\delta$  + l[ $\alpha$ ] end; p 1050(158, 3801, y);
p0105(20, 1, 0, v); if v ≠ 0 then p1041(y);
 $\lambda$  := .5 ×  $\lambda$ ; go to  $\mathcal{H}$ ;
III : g1 := 0; for  $\alpha$  := 1 step 1 until g do if  $\Phi$ [ $\alpha$ ] ≥ Q or
n[ $\alpha$ ] ≠ 0 then g1 := g1 + 1; if g1 > m then begin
Q := 1.1 × Q; go to III end;  $\beta$  := 0;  $\delta$  := 1;
for  $\alpha$  := 1 step 1 until g do begin  $\beta$  :=  $\beta$  + l[ $\alpha$ ];
for i :=  $\delta$  step 1 until  $\beta$  do if  $\Phi$ [ $\alpha$ ] ≥ Q and
y[i] < 10-19 then begin y[i] := .1 10-6
n[ $\alpha$ ] := n[ $\alpha$ ] + 1; Y1[ $\alpha$ ] := Y1[ $\alpha$ ] + y[i] end;
 $\delta$  :=  $\delta$  + l[ $\alpha$ ] end; p1050(158, 2901,  $\pi$ ); p1050(158, 3301, Y1)
if K > 1 then begin p1050(148, 3201, f);
for i := 1 step 1 until L do
if  $\varepsilon$  × y[i] > abs(y[i] - f[i]) then go to II end;
p1050(158, 3201, y);
for  $\alpha$  := 1 step 1 until g do if n[ $\alpha$ ] ≠ 0 and
X[ $\alpha$ ] < 10-18 then X[ $\alpha$ ] := Y1[ $\alpha$ ];
P1 : = P; p1041(1.1111111, K); p1041(y); p1041(Y1)
end;
sel;
end;
if w1 = 1 then go to II else go to II;
II : begin integer array nn[1 : L];
p1050(148, 3801, y); p0105(20, 1, 0, v); if v = 0 then
begin p1041(Q1,  $\lambda$ 1,  $\lambda$ 2); p1041(k) end;
p1041( $\pi$ ); p1041(y);
for i := 1 step 1 until L do nn[i] := i;
p1041(nn); p1041(X); p1041(F); HBM;
p0105(20, 1, 0, v); if v = 0 then p1041( $\pi$ );
p1050(148, 5101, f); p1041(J); p1041(f);
for i := 1 step 1 until L do
if y[i] > 10-19 then y[i] := -ln(y[i]) × .43429448
else y[i] := 7777777.7; p1041(Y) end;
if t < s then go to  $\Gamma$ ;
end;
end;
end;
p0105(50, 2140, 0, H); p0105(70, H, 0, 0);
stop: go to II
end;

```

ДОПОЛНЕНИЯ К ТАБЛ. 3

Реакция 1:



Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	Источник
400	2770	Matsushima а о., 1967
450	6460	Он же
500	10180	»
600	20320	»
700	35175	»

В области до 450°C PT условия равновесной дегидратации диаспора изучались многими исследователями (Ervin, Osborn, 1951; Roy, Osborn, 1952; 1954; Roy, 1957; Erickson, Roy, 1958; Kennedy, 1959; Fyfe, Hollander, 1964; Neuhaus, Heide, 1965; Weber, 1966; Haas, 1972). При более высоких температурах дегидратация диаспора изучалась С. Мацусимой и др. (Matsushima а о., 1967) и Х. Хаасом (Haas, 1972). Линии моновариантных равновесий реакции 1 по данным некоторых авторов представлены на рис. 1, а, б.

Критический обзор большинства экспериментальных работ по дегидратации диаспора изложен в монографиях И. П. Иванова (1970) и в книге В. А. Жарикова и др. (1972). В ранних работах, а также у Д. Н. Вебера (Weber, 1966) температура дегидратации диаспора завышена на $50-60^\circ\text{C}$ в области $1000-2000$ бар. Согласно В. А. Жарикову и др. (1972), при 1000 бар температура дегидратации может быть принята, по А. Нейхаузу и Х. Хейду (Neuhaus, Heide, 1965), равной 365°C .

Различия в значениях ΔG_p^0 реакции дегидратации диаспора, вызванные различием $P - T$ условий равновесия, определенно экспериментально, могут быть наглядно проиллюстрированы сопоставлением данных С. Мацусимы и др. (Matsushima е. а., 1967) и Х. Хааса (Haas е. а., 1973, 1974).

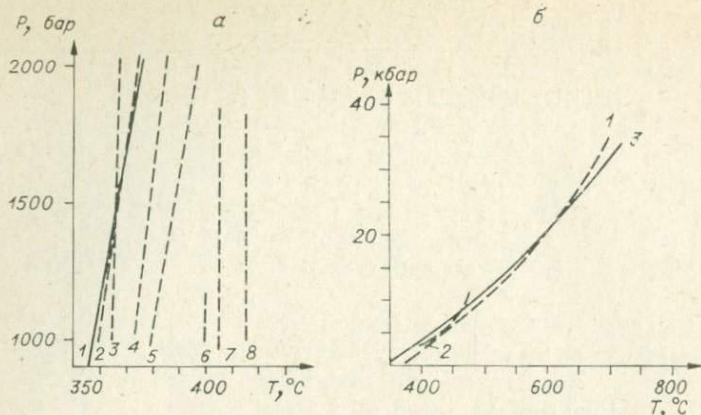


Рис. 1. Линии моновариантного равновесия реакции дегидратации диаспора ($P_S = P_{H_2O}$);

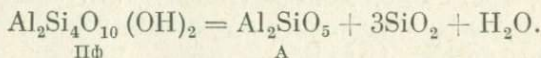
а — в области 350—450°C и 1000—2100 бар: 1 — получено при согласовании; 2 — (Kennedy, 1959); 3 — (Neuhaus, Heide, 1965); 4 — (Matsushima а. о., 1967); 5 — (Haas, 1972); 6 — (Roy, 1957); 7 — (Roy, Osborn, 1952, 1954); 8 — (Ervin, Osborn, 1951). б — в области высоких давлений: 1 — (Matsushima а. о., 1967); 2 — (Haas, 1972); 3 — получено при согласовании.

ΔG_P^0 , кал/моль

T, °C	Matsushima а. о., 1967	Haas, 1972
400	-7792	-7660
450	-9840	-9800

Различие не выходит за пределы 150 кал. Это показывает, что выбор для 400 и 450°C опорных точек по Х. Хаасу вместо данных С. Мацусимы и др. практически не отразился бы на точности согласования.

Реакция 2,3:



Опорные точки равновесия:

T, °C	$P_S = P_{H_2O}$, бар	Источник
400 ± 15	1000	Hemley, 1967
410 ± 15	1800	Kerrick, 1968
430 ± 15	3900	Он же
384	2500	Haas, Holdaway, 1973
419	7000	Они же

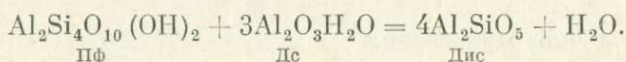
Продуктом дегидратации пирофиллита у Дж. Хемли (Hemley, 1967) и Д. Керрика (Kerrick, 1968) является андалузит (реакция 2), а у Х. Хааса и М. Холдвее (Haas, Holdaway, 1973) дистен (реакция 3). ΔG_P^0 в табл. 3 для 300, 400, 450, 500°C сняты

с графика $T, ^\circ\text{C} - \Delta G_P^0$, построенного по опорным точкам равновесия, при этом ΔG_P^0 реакции 2 для 500°C получено линейной экстраполяцией графика $T, ^\circ\text{C} - \Delta G_P^0$ до 500°C (Карпов и др., 1971).

Критический обзор многочисленных исследований реакции дегидратации пирофиллита (Roy, 1957; Saag, Fyfe, 1960; Aramaki, Roy, 1963; Winkler, 1965; Althaus, 1966; Hemley, 1967; Kerrick, 1968; Velde, Kornprobst, 1969) сделан В. А. Жариковым и др. (1972). Опираясь на экспериментальные данные и результаты термодинамических расчетов, В. А. Жариков и др. (1972) приходят к выводу, что температура дегидратации пирофиллита во всех предыдущих работах, за исключением работ Дж. Хемли (Hemley, 1967) и Д. Керрика (Kerrick, 1968) была завышена. Кривая дегидратации пирофиллита, по В. А. Жарикову и др., имеет более низкие значения температуры по сравнению с кривыми, построенными по экспериментальным данным зарубежных исследователей (Roy, Osborn, 1954; Kennedy, 1955; Aramaki, Roy, 1963; Winkler, 1965; Althaus, 1966; Matsu-shima e. a., 1967). Однако она на $30-100^\circ\text{C}$ выше в области $1-7$ кбар температур равновесия реакций 2 и 3, определенных Дж. Хемли, Д. Керриком, Х. Хаасом и М. Холдвеем (Hemley, 1967; Kerrick, 1968; Haas, Holdaway, 1973).

На рис. 2 показаны некоторые экспериментальные и расчетные линии моновариантного равновесия реакции дегидратации пирофиллита.

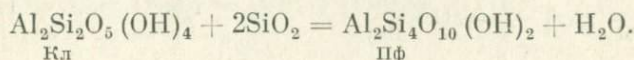
Реакция 4:



Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	Источник
364	2500	Haas, Holdaway, 1973
398	7000	Они же

Х. Хаас и М. Холдвей (Haas, Holdaway, 1973) экспериментально изучили реакцию $\text{Пф} + 3\text{Дс} = 4\text{Анд} + 4\text{H}_2\text{O}$. PT условия равновесной дегидратации для реакции $\text{Пф} + 3\text{Дс} = 4\text{Дис} + 4\text{H}_2\text{O}$ получены расчетным путем. ΔG^0 реакции 4 для 400°C получено нами линейной экстраполяцией графика $T, ^\circ\text{C} - \Delta G_P^0$. На рис. 3 показаны линии моновариантного равновесия реакции 4.



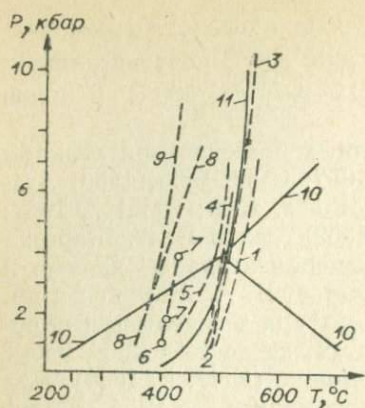


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные линии моновариантного равновесия реакции дегидратации пирофиллита ($P_S = P_{H_2O}$).

1 — (Winkler, 1965); 2 — (Velde, Kornprobst, 1969); 3 — (Matsushima а. о., 1967); 4 — (Althaus, 1966); 5 — (Жариков и др., 1972); 6 — (Hemley, 1967); 7 — Kerrick, 1968); 8 — Haas, Holdaway, 1973); в эксперименте продукт дегидратации — андалузит; 9 — (Haas, Holdaway, 1973) при расчете продукт дегидратации — дистен; 10 — линия полиморфного перехода модификаций Al_2SiO_5 (Holdaway, 1971); 11 — получено при согласовании.

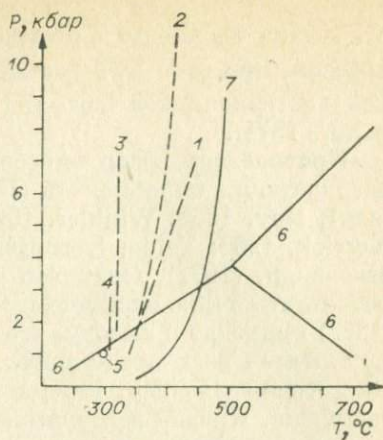


Рис. 3. Линии моновариантного равновесия реакций.

1 — $Пф + 3Дс = 4Анд + 4H_2O$; 2 — $Пф + 3Дс = 4Дис + 4H_2O$; 1-2 — (Haas, Holdaway, 1973); $Кл + 2Кв = Пф + H_2O$; 3 — (Жариков и др., 1972); 4 — (Velde, Kornprobst, 1969); 5 — (Hemley, 1966); 6 — линии полиморфного перехода модификаций Al_2SiO_5 ; 7 — получено при согласовании для реакции $Пф + 3Дс = 4А + 4H_2O$.

Опорные точки равновесия:

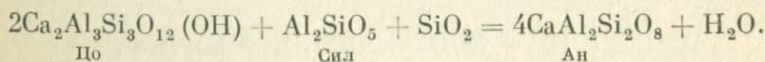
$T, ^\circ C$	$P_S = P_{H_2O}, \text{ бар}$
300	1000

Источник

Hemley, 1966 (Цит. по Kerrick, 1968)

Близкие цифры для реакции 5 дают Б. Вельде и Г. Корнпробст (Velde, Kornprobst, 1969), а также В. А. Жариков и др., (1972) (см. рис. 3). Кривая моновариантного равновесия реакции 5 (Althaus, 1966а, б) в области 2000—7000 бар завышена на $\sim 70^\circ C$ (Жариков и др., 1972), что исключает ее использование в качестве опорной для согласования термодинамических свойств минералов (см. рис. 3).

Реакция 6 (рис. 4):



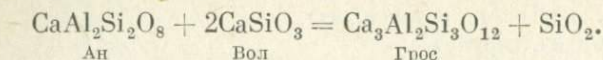
По

Сил

Ан

Расчетная линия моновариантного равновесия этой реакции (Киселева, Топор, 1973) существенно завышена по давлению (см. рис. 4).

Реакция 9 (см. рис. 4):

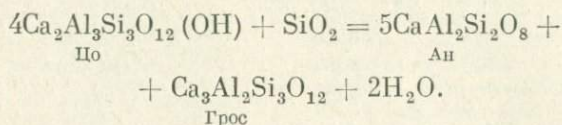


Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	Источник
600	1689	Haas, 1966
900	9688	Он же
1100	15021	»

Б. Стоппе (Storre, 1970) определил точку равновесия реакции 9: 630°C, 2000 бар. Это примерно на 15°C выше моновариантной линии Д. Хейса (Haas, 1966). Сопоставление реакций 9, 10, 11, 12, с участием гроссуляра, цоизита и анортита было сделано ранее И. К. Карповым и др. (1971).

Реакция 10:

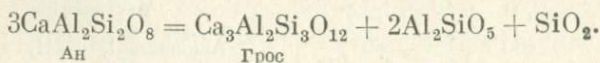


Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ кбар}$	Источник
500	2100	Newton, 1966
750	8125	Он же

Кроме Р. Ньютона (Newton, 1966) равновесие реакции 10 изучалось К. Ницшем и Г. Винклером (Nitsch, Winkler, 1965). Однако сопоставление значений g_T^0 гроссуляра, вычисленного по реакциям 9, 10, 11, 12, показывает резкое расхождение данных К. Ницша и Г. Винклера с результатами других авторов (Карпов и др., 1971). Это объясняется, по-видимому, завышением температуры дегидратации цоизита по реакциям 10 у К. Ницша и Г. Винклера на ~100°C при 4000 бар (см. рис. 4). Равновесие реакции 10 недавно изучено Д. Акермандом и Ф. Карлом (Ackermand, Karl, 1972). Линия дегидратации цоизита по реакции 10 Д. Акерманда и Ф. Карла имеет одинаковый наклон с линией Р. Ньютона, но при этом же давлении проходит примерно на 20°C выше (см. рис. 4).

Реакция 11:

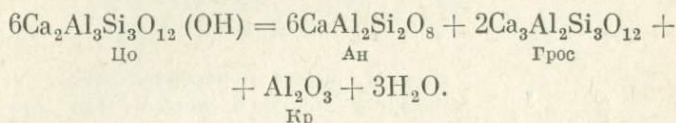


Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	Источник
200	3665	Нариya, Kennedy, 1968
600	13000	Они же
1000	20870	Hays, 1966

Реакция 11 изучена И. Хария и Д. Кеннеди (Nariya, Kennedy, 1968) в интервале 200—1000°C и 3600—24000 бар и Дж. Хейсом (Hays, 1966) в интервале 200—1000°C и 2000—23000 бар (см. рис. 4). Различие в ΔG^0 реакции 11 по данным этих авторов достигает 2,6 ккал, что отражает степень расхождения в экспериментальном определении PT условий равновесия реакции разложения анортита. Сопоставление функции g_T^0 grossуляра, вычисленной по ΔG_P^0 реакций 9, 10, 11, 12 (Карпов и др., 1971) показывает, что в области низких температур ΔG_P^0 реакции 11 должно быть больше, чем ΔG_T^0 , вычисленное из данных И. Хария и Д. Кеннеди, а при температуре 1000°C — меньше. Это сопоставление объясняет наш выбор опорных точек: для 200, 600°C взяты данные И. Хария и Д. Кеннеди, при 1000°C — данные Дж. Хейса.

Реакция 12:

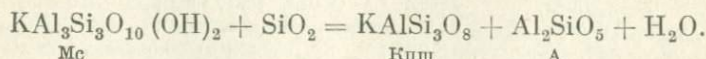


Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	Источник
550	1567	Newton, 1965
600	2453	Он же
750	5250	»
800	7000	»

Кроме Р. Ньютона (Newton, 1965) равновесие реакции 12 изучалось А. Ботчером (Boettcher, 1970). Им определена равновесная точка: 640°C, 3000 бар для реакции 12, что очень близко к данным Р. Ньютона (см. рис. 4).

Реакция 13 (см. рис. 5):



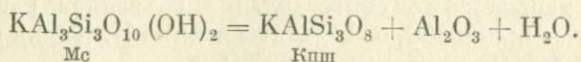
Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{C}}, \text{ бар}$	Источник
600	1413	Althaus а. о., 1970
650	2920	Они же
725	5433	»

При 600 и 650°C А-Анд, при 725°C А-Сил.

Реакция 13 изучалась многими исследователями (Yoder, Eugster, 1955; Segnit, Kennedy, 1961; Evans, 1965; Burnham, Shade, 1966; Wang, Fuh, 1966; Weill, 1966; Sommerfeld, 1967; Althaus а. о., 1970; Kerrick, 1972; Day, 1973; Фонарев, Иванов, 1972). Исчерпывающий критический анализ результатов экспериментальных исследований реакции 13 выполнен В. А. Жариковым и др. (1972). Выбор опорных точек равновесия реакции 13 сделан на основе рекомендаций В. А. Жарикова и др. (1972) (рис. 5).

Реакция 14 (рис. 6):



Опорные точки равновесия:

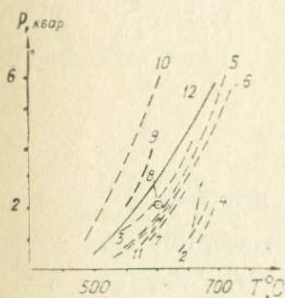


Рис. 5. Линия моновариантного равновесия реакции $\text{Mc} + \text{Кв} = \text{Кпш} + \text{А} + \text{H}_2\text{O}$ при $P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$

1 — (Yoder, Eugster, 1955); 2 — (Segnit, Kennedy, 1961); 3 — (Evans, 1965; Wang, Fuh, 1966); 4 — (Burnham, Shade, 1966); 5 — (Жариков и др., 1972); 6 — (Althaus а. о., 1970); 7 — (Day, 1973); 8 — (Kerrick, 1972 ($P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$)); 9 — (Kerrick, 1972 ($X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{CO}_2} = 0,5$)); 10 — (Sommerfeld, 1967); 11 — (Weill, 1966); 12 — получено при согласовании.

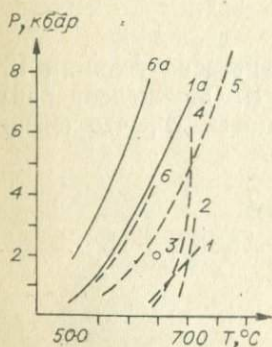
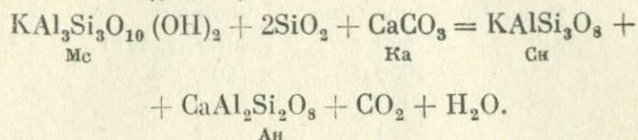


Рис. 6. Линии моновариантного равновесия реакции $\text{Mc} = \text{Кпш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$.

1 — (Yoder, Eugster, 1955); 1a — получено при согласовании 2 — (Crowley, Roy, 1964); 3 — (Evans, 1965); 4 — (Velde, 1964, 1966); 5 — (Жариков и др., 1972; Фонарев, Иванов, 1972); 6 — (Иванов и др., 1973 (при $X_{\text{CO}_2} = 0,5$)); 6a — получено при согласовании для $N_{\text{CO}_2} = 0,5$.

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_S$, бар	Источник
600	825	Evans, 1965
550	$P_S = 1200$ $N_{\text{CO}_2} = 0,5$	Иванов и др., 1973
625	$P_S = 3590$ $N_{\text{CO}_2} = 0,5$	Они же

Реакция 15 (рис. 7):



Опорные точки равновесия ($N_{\text{CO}_2} = N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$):

$T, ^\circ\text{C}$	P_S , бар	Источник	$T, ^\circ\text{C}$	P_S , бар	Источник
400	560	Hewitt, 1973	550	4640	Hewitt, 1973
425	956	Он же	575	5670	Он же
450	1440	»	600	6700	»
475	2020	»	625	7790	»
500	2770	»	650	8860	»
525	3660	»			

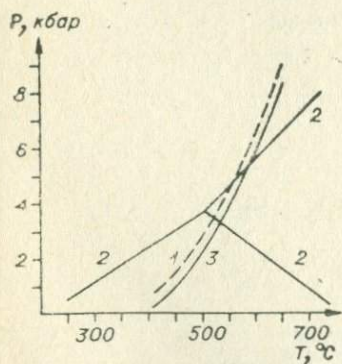


Рис. 7. Линия моновариантно-го равновесия реакции $\text{Mc} + 2\text{Kv} + \text{Ka} = \text{Cn} + \text{An} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

1 — (Hewitt, 1973); 2 — линия полиморфного перехода модификаций Al_2SiO_5 (Holdaway, 1971); 3 — получено при согласовании.

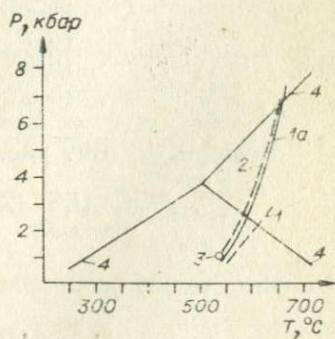
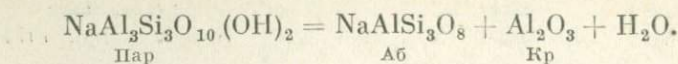


Рис. 8. Линия моновариантно-го равновесия реакции $\text{Pr} = \text{Ab} + \text{Kp} + \text{H}_2\text{O}$ при $P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$.

1 — (Eugster, Yoder, 1954, 1955) 2 — (Chatterjee, 1970); 3 — (Иванов, Гусынин, 1970); 4 — линия полиморфного перехода модификаций Al_2SiO_5 (Holdaway, 1971).

Реакция 16 (рис. 8):

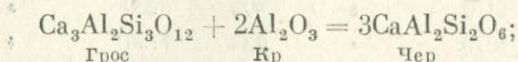


Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ бар}$	Источник
540	1000	Chatterjee, 1970
565	2000	Он же
590	3000	»
632	5000	»
640	6000	»
660	7000	»

Реакция 16 изучалась Х. П. Эйгстером и Х. С. Иодером (Eugster, Yoder, 1954, 1955), А. У. Николем и Р. Роем (Nicol, Roy, 1965), Н. Д. Четтерджи (Chatterjee, 1970), И. П. Ивановым и В. Ф. Гусыниным (1970).

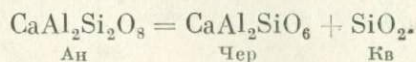
Реакция 17 (рис. 9):



Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P_S, \text{ бар}$	Источник
1200	14261	Haas, 1966
1300	20696	Он же
1400	27131	»
1500	33566	»
1600	40000	»

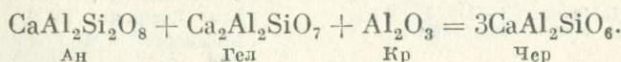
Реакция 18 (см. рис. 9):



Опорные точки равновесия:

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	Источник
1400	30962	Hariya, Kennedy, 1968
1450	31254	Он же
1500	31544	»

Реакция 19 (рис. 10):



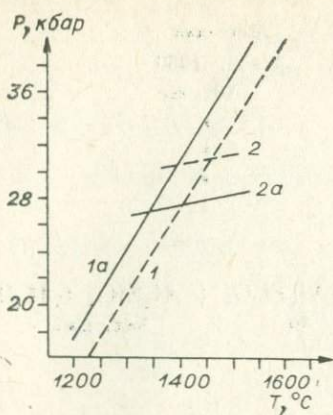


Рис. 9. Линии моновариантного равновесия реакций.

1 — $\text{Грос} + 2\text{Кр} = 3\text{Чер}$ (Haas, 1966), 1a — получено при согласовании; 2 — $\text{Ан} = \text{Чер} + \text{Кв}$ (Nariya, Kennedy, 1968), 2a — получено при согласовании.

Рис. 10. Линии моновариантного равновесия реакций.

1 — $\text{Грос} + 4\text{Чер} = \text{Ан} + \text{Гел}$ (Haas, 1966); 1a — получено при согласовании; 2 — $\text{Ан} + \text{Гел} + \text{Кр} = 3\text{Чер}$ (Haas, 1966); 2a — получено при согласовании.

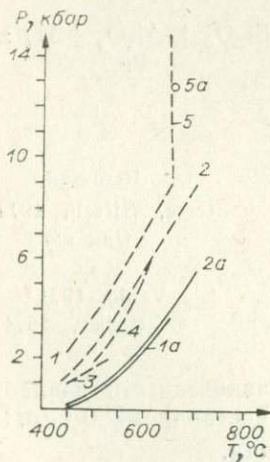
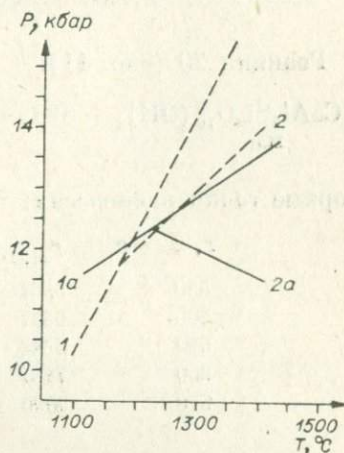
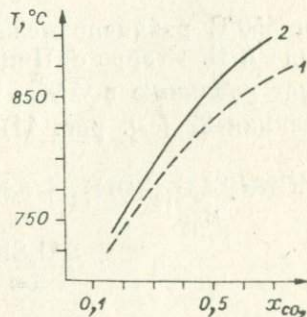


Рис. 11. Линии моновариантного равновесия реакций минералообразования с участием маргарита.

$\text{Map} + \text{Кв} = \text{Ан} + \text{А} + \text{H}_2\text{O}$: 1 — (Storге, Nitsch, 1974); 1a — получено при согласовании; $\text{Map} = \text{Ан} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$: 2 — (Storге, Nitsch, 1974); 2a — получено при согласовании; 3 — (Velde, 1971); 4 — (Chatterjee, 1971); $\text{Map} + 3\text{Кв} = 2\text{Цо} + 5\text{Дис} + 3\text{H}_2\text{O}$: 5 — (Storге, Nitsch, 1974); 5a — получено при согласовании.

Рис. 12. Линия моновариантного равновесия реакции $2\text{Ан} + 3\text{Ка} = \text{Гел} + \text{Грос} + 3\text{Со}_2$

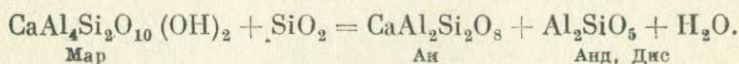
1 — (Hoschek, 1973); 2 — получено при согласовании.



Опорные точки равновесия:

T, °C	P, бар	Источник
1200	12000	Haas, 1966
1250	12512	Он же
1300	13022	»
1350	13533	»
1400	14043	»

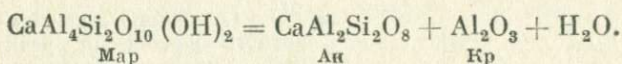
Реакция 20 (рис. 11):



Опорные точки равновесия:

T, °C	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	Источник
450	3361	Storre, Nitsch, 1974
500	6527	Они же
550	5348	»
600	7181	»
650	9090	»

Реакция 21 (см. рис. 11):

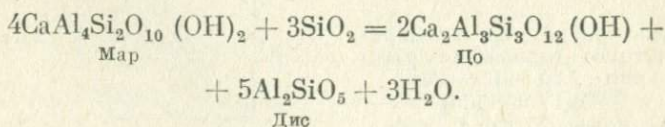


Опорные точки равновесия:

T, °C	$P_S = P_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	Источник
450	1280	Storre, Nitsch, 1974
600	5640	Они же
700	9070	»
450	1000	Velde, 1971
600	5500	Chatterjee, 1971

При 450°C различие между равновесными давлениями по Б. Велде и Б. Сторре с Ницшем составляет 280 бар. Это соответствует различию в $\Delta G_P^0 \sim 140$ кал.

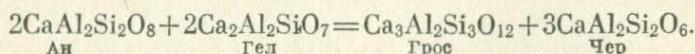
Реакция 22 (см. рис. 11):



Опорная точка равновесия:

T, °C	$P_S = P_{H_2O}$, бар	Источник
650	10000	Storre, Nitsch, 1974

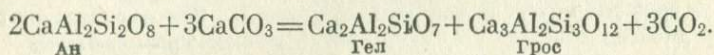
Реакция 23 (см. рис. 10):



Опорные точки равновесия:

T, °C	$P_S = P_{H_2O}$, бар	Источник
1100	1 0300	Hauss, 1966
1150	1 1300	Он же
1200	1 2300	»
1250	1 3300	»
1300	1 4300	»
1350	1 5300	»

Реакция 24 (рис. 12):



Опорные точки равновесия:

T, °C	P_S , бар	N_{CO_2}	Источник
725	1000	0,1556	Hoschek, 1973
750	1000	0,217	Он же
800	1000	0,3725	»
850	1000	0,5922	»
875	1000	0,7569	»

СОКРАЩЕННЫЕ НАЗВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

А — общее обозначение андалузита, силлиманита и дистена	Кр — корунд
Аб — альбит	Мар — маргарит
Ан — анортит	Мс — мусковит
Анд — андалузит	Пар — парагонит
Гел — геленит	Пир — пироп
Вол — волластонит	Пф — пирофиллит
Грос — гроссуляр	Сн — сандин
Ди — диоксид	Сил — силлиманит
Дис — дистен	Тр — тремолит
Дс — диаспор	Фо — форстерит
Ка — кальцит	Цо — цоизит
Кв — кварц	Чер — чермакит
Кшп — калиевый полевой шпат	Шп — шпинель
Кл — каолинит	Эн — энстатит
	Фл — флогопит

Атанс М., Фалб П. Оптимальное управление. М., «Машиностроение», 1968, 765 с.

Байбородин Н. Е., Меренков А. П. Программа для БЭСМ-4 модифицированного симплекс-метода для решения общей задачи линейного программирования с двухсторонними ограничениями на переменные.— В кн.: Руководство к использованию программ решения задач линейного программирования на ЭВМ М-20, М-220 и БЭСМ-4. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 50—70.

Волков В. П., Рузайкин Г. И. Термодинамический расчет газовых реакций как критерий химического равновесия вулканических эманаций.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 344—348. (Материалы 3-го Всесоюзного вулканологического совещания 28—31 мая 1969 г.).

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968, 368 с.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л., Изд-во техн.—теор. лит., 1950, 492 с.

Гильдерман Ю. И. Лекции по высшей математике для биологов, прочитанные студентам 2 курса НГУ. Ч. 5, Новосибирск, Изд. НГУ, 1968, 78 с.

Говоров И. П. Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика.— «Геол. и геофиз.», 1967, № 10, с. 135—152.

Годлевский М. Н. На семинаре по кинетике и динамике геохимических процессов.— «Геол. рудных месторожд.», 1971, т. 13, № 4, с. 123—126.

Голубев В. С. Динамика физико-химических и геохимических процессов.— Автореф. докт. дисс. М., 1970а, 58 с.

Голубев В. С. К общей теории динамики метасоматоза.— «Геол. рудных месторожд.», 1970б, т. 12, № 6, с. 92—102.

Голубев В. С. К теории метасоматической зональности при наличии параллельных реакций.— «Геол. и геофиз.», 1970в, № 8, с. 87—95.

Гольштейн Е. Г. Выпуклое программирование. Элементы теории. М., «Наука», 1970, 67 с.

Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964, 456 с.

Данфорд Н., Шварц Дж. Линейные операторы. Общая теория. М., ИЛ, 1962, 812 с.

Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. М., «Наука», 1970, 664 с.

Деннис Дж. Б. Математическое программирование и электрические цепи. М., ИЛ, 1961, 215 с.

Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.—Л., «Наука», 1965, с. 3—20.

- Жариков В. А.* О динамической теории метасоматоза.— «Геол. рудных месторожд.», 1971, т. 13, № 5, с. 113—117.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И.* Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. М., «Наука», 1972, 160 с.
- Зангвилл У. И.* Нелинейное программирование. М., «Сов. радио», 1973, 312 с.
- Зойтендейк Г.* Методы возможных направлений. М., ИЛ, 1963, 176 с.
- Зузовицкий С. И., Авдеева Л. И.* Линейное и выпуклое программирование. Изд. 2-е М., «Наука», 1967, 460 с.
- Иванов И. П.* Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970, 248 с. (Тр. ИФТТ АН СССР).
- Иванов И. П., Гусынин В. Ф.* Устойчивость парагонита в системе $SiO_2 - NaAlSi_3O_8 - Al_2O_3 - H_2O$ — «Геохимия», 1970, № 7, с. 801—811.
- Иванов И. П., Потехин В. Ю., Дмитриенко Л. Т., Белобородов С. М.* Экспериментальное изучение $P-T$ равновесия реакции мусковит=кппл+корунд+ H_2O при $P_{H_2O} < P_{общ}$ — «Геохимия», 1973, № 9, с. 1300—1311.
- Иоффе А. Д.* Теория двойственности и математическое программирование. М., 1969, с. 56—113. (Тр. Второй зимней школы по матем. программированию и смежным вопросам. 24 января — 6 февраля 1969 г.).
- Калинин Д. В.* Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск, «Наука», 1973, 103 с.
- Калинин Д. В., Шведенков Г. Ю., Шурупов Ю. В.* О динамическом анализе метасоматических процессов.— «Геол. рудных месторожд.», 1971, т. 13, № 5, с. 117—122.
- Карлин С.* Математические методы в теории игр, программировании и экономике. М., «Мир», 1964, 838 с.
- Карпов И. К.* Оптимальное программирование в физико-химическом моделировании обратимых и необратимых процессов минералообразования в геохимии.— В кн.: Ежегодник — 1970, СибГЕОХИ. Иркутск, 1971а, с. 372—383.
- Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование равновесных и неравновесных процессов минералообразования на ЭВМ методами линейного и нелинейного программирования.— В кн.: Международный геохимический конгресс. (Тезисы докл.). Т. 2, М., 1971б, с. 511—513.
- Карпов И. К.* Локальный принцип и алгоритм 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., Другов Г. М.* О метаморфической зональности вмещающих пород Мамского пегматитового поля.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, № 5, с. 89—96.
- Карпов И. К., Казьмин Л. А.* Расчет сложных химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах в геохимии.— «Геохимия», 1972, № 4, с. 402—415.
- Карпов И. К., Киселев А. И.* Новая система термодинамических свойств минералов, согласованная с данными экспериментальной петрологии.— В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах. Киев, «Наукова Думка», 1971, с. 157—160.
- Карпов И. К., Киселев А. И.* Принципы построения системы термодинамических свойств минералов, согласованных с данными экспериментальной петрологии.— «Геохимия», 1974, № 2, с. 297—304.
- Карпов И. К., Петров Б. В.* Проблема корректного построения физико-химических моделей регионального метаморфизма в равновесных и стационарных условиях.— В кн.: Термодинамический режим мета-

морфизма. Л., 1974, с. 11—12. (Тезисы докл. Всесоюз. симпозиума. 22—26 апреля 1974 г.).

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1974, 385 с.

Карпов И. К., Казьмин Л. А., Кашик С. А. О возможных ошибках при расчете термодинамических величин по данным растворимости.— «Геохимия», 1974, № 10, с. 1557—1563.

Карр Ч., Хоув Ч. Количественные методы принятия решений в управлении и экономике. Детерминированная теория и приложения. М., «Мир», 1966, 464 с.

Кементи Дж., Снелл Дж., Томпсон Дж. Введение в конечную математику. Изд. 2-е. М., «Мир», 1965, 488 с.

Киселева И. А., Топор Н. Д. О термодинамических свойствах цоизита.— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1547—1555.

Коллатц Л. Функциональный анализ и вычислительная математика М., «Мир», 1969, 447 с.

Колмогоров А. Н., Фомин С. В. Элементы теории функций и функционального анализа. М., «Наука», 1968, 494 с.

Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, «Наука», 1974, 104 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз., вып. 101).

Корренбаум С. А. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., «Наука», 1970, 211 с.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 288 с.

Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969, 184 с.

Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М., Госхимиздат, 1962, 444 с.

Кюнц Г. П., Крелле В. Нелинейное программирование. М., «Сов. радио», 1965, 303 с.

Лаэров С. С. Универсальный язык программирования (АЛГОЛ-60). М., «Наука», 1967, 184 с.

Ландия Н. А. Новый вид уравнений средней теплоемкости твердых тел.— «Сообщ. АН ГрузССР», 1967, т. 60, № 3, с. 593—596.

Ланкастер К. Математическая экономика.— М., «Сов. радио», 1972, 464 с.

Леонтьев Г. И. Некоторые черты седиментационной ритмичности Мамской толщи (по данным статистического анализа) — В кн.: Проблемы литологии докембрия. Л., «Наука», 1971, с. 110—121.

Ляшенко В. Ф. Программирование для цифровых вычислительных машин М-20, БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220.— М., «Сов. радио», 1967, 414 с.

Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. (Справочник). Киев, «Наукова Думка», 1972, 195 с.

Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев, «Наукова Думка», 1973, 214 с.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин для геологов. М., Атомиздат, 1971, 239 с.

Николаев В. А. О петрогенетическом значении процессов при неравном давлении на фазы природных систем.— «Зап. Всесоюзного минералогического общества», 1960, ч. 89, вып. 4, с. 381—392.

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961, 338 с.

Николаева О. В., Германов А. И. Равновесия в системе $C - S - H_2O$ в гидротермальных условиях.— «Геол. рудных месторожд.», 1973, № 4, с. 51—60.

Никольский Н. С. Термодинамика автометасоматического минералообразования в щелочных базитах острова Сахалина.— В кн.: Магма-

тические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973, с. 83—117.

Павлов А. Л. Термодинамический анализ одной из генетических моделей формирования колчеданных месторождений.— В кн.: Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем. Новосибирск, «Наука», 1973, с. 81—106.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970, 391 с.

Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М., «Наука», 1973, 318 с.

Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, «Наука», 1973, 355 с.

Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966, 509 с.

Путилов К. А. Термодинамика. М., «Наука», 1971, 375 с.

Пишечный Б. Н. Необходимые условия экстремума. М., «Наука», 1969, 152 с.

Пишечный Б. Н. Метод Ньютона для решения систем равенств и неравенств.— «Математические заметки». 1970, т. 8, № 5, с. 635—644.

Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973, 288 с.

Рыженко Б. Н. Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации неорганических веществ и оценка роли переноса химических элементов в гидротермальных растворах.— Автореф. докт. дисс. М., 1974, 51 с.

Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, 448 с.

Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л., Изд-во ЛГУ, 1969, 200 с.

Темкин М. И., Шварцман Л. А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике.— «Успехи химии». 1948, т. 17, № 2, с. 259—262.

Томпсон Дж. Б., мл. Термодинамические основы теории минеральных фаций.— В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., ИЛ, 1963, с. 171—223.

Тынянский Н. Т. Основы теории двойственности задач нелинейного программирования и дифференциальные игры. М., Изд. Воен. инж. акад. им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, 159 с.

Фашии метаморфизма. Под ред. акад. В. С. Соболева. М., «Недра», 1970, 432 с.

Федькин В. В. Расчет минеральных равновесий в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2-O_2$.— «Геол. и геофиз.», 1970, № 12, с. 22—38.

Федькин В. В. Устойчивость минералов в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-O_2$.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 6, с. 88—101.

Фигтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1. Изд. 5-е. М., Физматгиз, 1962, 608 с.

Фонарев В. И., Иванов И. П. Равновесия реакций дегидратации пиррофиллита и мусковита при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 - 8000 \text{ кг/см}^2$.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 205, № 3, с. 704—706.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967, 544 с.

Хедли Дж. Нелинейное и динамическое программирование. М., «Мир», 1967, 507 с.

Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967, 184 с.

Ходаковский И. А., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах).— «Геохимия», 1968, № 12, с. 1486—1504.

Эрроу К. Дж., Гуриц Л., Удзава Х. Исследования по линейному и нелинейному программированию. М., ИЛ, 1962, 332 с.

Юдин Д. Б., Гольштейн Е. Г. Задачи и методы линейного программирования. М., «Сов. радио», 1964, 491 с.

Яськова Э. Н. Автоматизированная система программ для оптимизации и исследования свойств реальных экономических систем на ЭВМ БЭСМ-4.— В кн.: Системы программного обеспечения решения задач оптимального планирования. (Тезисы докл.), 1974, вып. 1, М., 24 с. (Третий Всесоюзный симпозиум в г. Перве-Йыэсуу. Май 1974 г.).

Ackermann D., Karl F. Experimental studies on the formation of inclusions in plagioclases from metatonalites, Hohe Tauern, Austria (lower temperature stability limit of the paragenesis anorthite plus potash feldspar).— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1972, v. 35, № 1, p. 11—21.

Althaus E. Die Bildung von Purophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 bar H₂O — Druck.— «Naturwissenschaften», 1966a, Jg. 53, H. 4, S. 105—106.

Althaus E. Der Stabilitätsbericht der Pyrophyllit unter dem Einfluss von Säuren. II. Mitteilung: Folgerungen für die Petrogenese, insbesondere von Pyrophyllit und Andalusitlagerstätten.— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1966b, v. 13, № 2, p. 97—108.

Althaus E., Karotke E., Nitsch K. H., Winkler. An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite plus quartz.— «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1970, H. 7, S. 325—336.

Aramaki S., Roy R. A new polymorph of Al₂SiO₅ and further studies in the system Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O.— «Amer. Mineral.», 1963, v. 48, № 11—12, p. 1322—1347.

Barany R. Heat and free energy of formation of muscovite.— «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.» 1964, № 6356, p. 1—6.

Barany R., Kelley K. K. Heat and free energies of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite and dickite.— «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.» 1961, № 5825, p. 1—13.

Barton P. B., Bethke P. M. a. Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.— «Min. Soc. Amer., Spec. Paper 1,» 1963, p. 171—185.

Bird G. W., Anderson G. M. The free energy of formation of magnesian cordierite and phlogopite — «Amer. J. Sci.», 1973, v. 273, № 1, p. 84—91.

Boettcher A. L. The system CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O at high pressure and temperature.— «J. Petrol.», 1970, v. 11, № 2, p. 337—379.

Boll R. H. Calculation of complex equilibrium with and unknown number of phases.— «J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, № 4, p. 1108—1110.

Boynton F. P. Chemical equilibrium in multicomponent polyphase system.— «J. Chem. Phys.», 1960, v. 32, № 6, p. 1880—1881.

Brinkley S. R., jr. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents.— «J. Chem. Phys.», 1947, v. 15, № 2, p. 107—110.

Burnham C. W., Shade J. W. Hydrolysis equilibria in the system K₂O — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O.— «Programm 1966 Annual Meetings. Geol. Soc. America», 1966, 16 p.

Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminum silicates.— «Geochim. Cosmochim. Acta.», 1966, v. 21, № 1—2, p. 101—111.

Chatterjee N. D. Synthesis and upper stability of paragonite.— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1970, v. 27, № 3, p. 244—257.

Chatterjee N. D. Preliminary results on the synthesis and upper stability limit of margarite.— «Naturwissenschaften», 1971, Jg. 58, H. 5, S. 147.

Chernosky J. V., jr. The upper stability of clinocllore at low pressure and free energy of formation of Mg — cordierite.— «Amer. Mineral.», 1974, v. 59, № 5, 6, p. 496—507.

Crowley M. S., Roy R. Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups.— «Amer. Mineral.», 1964, v. 49, № 3, 4, p. 348—362.

Day H. W. The high temperature stability of muscovite plus quartz.— «Amer. Mineral.», 1973, v. 58, № 3, 4, p. 255—263.

- Erickson E. S., Roy R., jr.* Re-examination of the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.— «Geol. Soc. Amer. Bull.», 1958, v. 69, № 12, p. 1561.
- Ervin G., jr., Osborn E. F.* The system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.— «J. Geol.», 1951, v. 59, № 4, p. 381—394.
- Eugster H. P., Yoder H. S.* Paragonite.— «Carn. Inst. Wash. Year Book 53,» 1954, p. 111—114.
- Eugster H. P., Yoder H. S.* Paragonite.— «Carn. Inst. Wash. Year Book 54,» 1955, p. 124—126.
- Evans B. W.* Application of a reaction-rate method to the break — down equilibria of muscovite plus quartz.— «Amer. J. Sc.», 1965, v. 263, № 8, p. 647—667.
- Fisher J. R., Haas J. L., jr.* Simultaneous evaluation and correlation of thermochemical data (abs).— «Amer. Geophys. Union, Trans.», 1973, v. 54, p. 482.
- Fritz B., Tardy Y.* Predictions on mineralogical sequences in tropical soils by a theoretical dissolution model.— In: International symposium on water-rock interaction. Czechoslovakia, September 9 to 17, 1974. Abstracts, Praha, 1974, p. 38.
- Fyfe W. S., Hollander M. A.* Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures.— «Amer. J. Sci.», 1964, v. 262, № 6, p. 709—712.
- Garrels R. M.* Mineral equilibria at low temperature and pressure. New York, 1960, 244 p.
- Gordon T. M.* Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiment.— «J. Geol.», 1973, v. 81, № 2, p. 199—209.
- Haas H.* Diaspore — corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum.— «Amer. Mineral.», 1972, v. 57, № 9, 10, p. 1375—1385.
- Haas H., Holdaway M. J.* Equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ involving the stability limits of pyrophyllite and thermodynamic data of pyrophyllite.— «Amer. J. Sci.», 1973, v. 273, № 6, p. 449—464.
- Haas H., Holdaway M. J.* Equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ involving the stability limits of pyrophyllite and thermodynamic data of pyrophyllite: additional data.— «Amer. J. Sci.», 1974, v. 274, № 7, p. 825—828.
- Haas J. L., jr.* PHAS 20, A program for simultaneous multiple regression of mathematical model to thermochemical data.— «Geol. Division», Washington D. C., 1973, 159 p.
- Haas J. L., Robie R. A.* Thermodynamic data for wustite, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$, magnetite, Fe_3O_4 , and hematite, Fe_2O_3 .— «Abstract form for 54th Annual Meeting», Washington, D. C. Meeting, 1973.
- Hariya Y., Kennedy D. C.* Equilibrium study of anorthite under high pressure and temperature.— «Amer. J. Sci.», 1968, v. 266, № 3, p. 193—203.
- Hays J. F.* Lime — alumina — silica.— «Carnegie Inst. Wash. Year Book 65,» 1966, p. 234—239.
- Held E. F., Naughton J. J.* Calculation of chemical equilibria in volcanic system by means computer.— «Nature», 1962, v. 193, № 4816, p. 642—644.
- Helgeson H. S.* Thermodynamics of complex bissoeciation in aqueous solution at elevated temperatures.— «J. Phys. Chem.», 1967a, v. 7, № 10, p. 3121—3136.
- Helgeson H. C.* Solution chemistry and metamorphism. In book: Researches in geochemistry (ed. P. H. Abilson). New York, 1967b, p. 362—404.
- Helgeson H. C.* Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic reactions.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1968, v. 32, No 8, p. 853—877.
- Helgeson H. C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— «Amer. J. Sci.», 1969, v. 267, № 7, p. 729—804.

Helgeson H. C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1971, v. 35, № 5, p. 421—470.

Helgeson H. C. A theoretical model of chemical interaction of rocks a and aqueous solutions.— In: Intern. Sympos. on water-rock interaction, Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974. (Abs.) s, Prague, 1974, p. 5.

Helgeson H. C., Brown T. H., Nigrini A., Jones T. A. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1970, v. 34, № 5, p. 569—592.

Hemley J. J. Stability relations of pyrophyllite, andalusite and quartz at elevated pressures and temperatures (abs).— «Trans. Amer. Geophys. Union», 1967, v. 48, № 1, p. 224.

Hewitt D. A. Stability of the assemblage muscovite — calcite — quartz.— «Amer. Mineral.», 1973, v. 58, № 7, 8, p. 785—792.

Holdaway M. J. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram.— «Amer. J. Sci.», 1971, v. 271, No 2, p. 97—131.

Holloway J. R., Reese R. L. The generation of $N_2 - CO_2 - H_2O$ fluids for use hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C — O — H — N system.— «Amer. Mineral.», 1974, v. 59, № 5, 6, p. 587—597.

Hoschek G. Experimental formation of gehlenite from anorthite + calcite.— «Naturwissenschaften», 1973, Jg. 60, H. 12, S 548.

Karpov I. K., Kashik S. A. Physico-chemical computer model of aqueous solutions in irreversible formation of natural minerals.— In: Intern. Sympos. on water-rock interaction, Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974 (Abs.). Prague, 1974, p. 38—39.

Kennedy G. C. Pyrophyllite — mullite equilibrium reactions to 20 000 bars and 800°C.— «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1955, v. 66, pt 2, No 12, p. 3211—3219.

Kennedy G. C. Phase relations in the system $Al_2O_3 - H_2O$ at high temperatures and pressures.— «Amer. J. Sci.», 1959, v. 257, № 8, p. 563—573.

Kerrick D. M. Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1. 8 kilobars and 3.9 kilobars water pressure.— «Amer. J. Sci.», 1968, v. 266, No 3, p. 204—214.

Kerrick D. M. Experimental determination of muscovite + quartz stability with $P_{H_2O} = P_{total}$.— «Amer. J. Sci.», 1972, v. 272, № 10, p. 946—958.

Krumbein W. C., Garrels R. M. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation potentials.— «J. Geol.», 1952, v. 60, № 1, p. 1—33.

Lagache M. Contribution à l'étude de l'alteration des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de CO_2 , et application à la synthèse des minéraux argileux.— «Bull. Soc. Franc. Miner. Cristal.», 1965, v. 88, № 2, p. 223—253.

Levine H. B. Chemical equilibrium in complex mixtures.— «J. Chem. Phys.», 1962, v. 36, № 11, p. 3040—3050.

Ma Y. H., Shipman C. N. On the computation of complex equilibria.— «AIChE», 1972, v. 18, № 2, p. 299—304.

Maier C. G., Kelley K. K. An equation for the representation of high temperature heat content data.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1932, v. 54, № 8, p. 3243—3246.

Marshall W. L. Correlation in aqueous electrolyte behavior to high temperatures and pressures.— «Res. Chem. Progr.», 1969 v. 30, № 2, p. 61—84.

Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the system $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ and $Al_2O_3 - H_2O$.— «Amer. J. Sci.», 1967, v. 265, № 1, p. 28—44.

Naphthalil L. M. Complex chemical equilibria by minimizing free energy.— «J. Chem. Phys.», 1959, v. 31, No 1, p. 263—264.

Neuhaus A., Heide H. Hydrothermaluntersuchungen im System $Al_2O_3 - H_2O$ (1). Zustandsgrenzen und Stabilitätsverhältnisse von Böhmit, Dias-

por und Korund im Druckbereich 50 bar.— «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1965, Bd. 42, N 5, S. 167—184.

Newton R. C. The thermal stability of zoisite.— «J. Geol.», 1965, v. 73, No 3, p. 431—441.

Newton R. C. Some calc — silicate equilibrium relations.— «Amer. J. Sci.», 1966, v. 264, № 3, p. 204—222.

Nicol A. W., Roy R. Some observations on the system muscovite — paraonite.— «Canad. J. Earth Sci.», 1965, v. 2, № 4, p. 401—405.

Nitsch K. H., Winkler H. G. F. Bildungsbedingungen von Epidot und Orthozoisit.— «Beiträge zur Mineral. und Petrograph.», 1965., Bd 11. H. 5, S. 470—486.

Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Univ. Chicago Press, 1952, 286 p.

Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25°C) an one atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures.— «Geol. Surv. Bull.», 1968, № 1259, 256 p.

Roy R. Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.— «Econ. Geol.», 1957, v. 52, № 2. p. 169—180.

Roy R., Osborn E. F. Studies in the system alumina — silica — water. Problems of clay and laterite genesis.— «Sympos. at Annual Meet.», Amer. Inst. Mining and Metallurg. Engrs, New York., 1952, p. 76—80.

Roy R., Osborn E. F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— «Amer. Mineral.», 1954, v. 39, № 11, 12, p. 853—886.

Segnit R. E., Kennedy G. C. Reactions and melting relations in the system muscovite — quartz at high pressures.— «Amer. J. Sci.», 1961, v. 259, № 4, p. 280—287.

Shade J. W. Hydrolysis reactions in the SiO_2 — excess portion of the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in chloride fluids at magmatic conditions.— «Econ. Geol.», 1974, v. 69, № 2, p. 218—228.

Shapiro N. Z., Shapley L. S. Mass action laws and the gibbs free energy function.— «J. Soc. Indust. Appl. Math.», 1965, v. 13, № 2, p. 353—375.

Shearer J. A., Kleppa O. J. The enthalpies of formation of MgAl_2O_4 , MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 and Al_2SiO_5 by oxide melt solution calorimetry.— «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1973, v. 35, № 4, p. 1073—1079.

Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites.— «Icarus», 1967, v. 6, № 2, p. 143—174.

Sommerfeld R. A. A critical evaluation of heats of formation of zoisite, muscovite, anorthite, and orthoclase.— «J. Geol.», 1967, v. 75, № 4, p. 477—487.

Storre B. Stabilitätsbedingungen Grossular — führender Paragenesen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1970, v. 29, No 2, p. 145—162.

Storre B., Nitsch K. H. Die Reaction $2 \text{Zoisit} + 1 \text{CO}_2 = 3 \text{Anorthit} + 1 \text{Calcit} + 1 \text{H}_2\text{O}$.— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1972, v. 30, № 1, p. 1—10.

Storre B., Nitsch K. H. Zur Stabilität von Margarit im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— «Contrib. Mineral. and Petrol.», 1974, v. 44, № 1, p. 1—24.

Thompson A. B. Gibbs energy of Al_2SiO_5 polymorphs, corundum and other aluminous minerals (abs) — «Trans. Amer. Geophys. Union», 1973, v. 54, p. 482.

Ulbrich H. H., Merino E. An examination of standart enthalpies of formation of selected minerals in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.— «Amer. J. Sci.», 1974, v. 274, № 5, p. 510—542.

Uzdowski H. E., Barnes H. L. Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen K — Feldspat, Quarz und Muskovit und die Anwendung auf Fragen der Gesteinsbildung.— «Contr. Mineral. and Petrol.», 1972, v. 36, N 3, p. 207—219.

Velde B. Upper stability of muscovite.— «Carn. Inst. Wash. Year Book 63», 1964, p. 141—142.

Velde B. Upper stability of muscovite.— «Amer. Mineral.», 1966, v. 51, № 5, 6, p. 924—929.

Velde B. The stability and natural occurrence of margarite.— «Mineral. Mag.», 1971, v. 38, № 295, p. 317—322.

Velde B., Kornprobst J. Stabilite des silicates dalumine hydratis.— «Contr. Mineral. and Petrol.», 1969, v. 21, N 1, p. 63—74.

Walkup D., Wets K. J. A some practical regularity conditions for non-linear programs.— «SJAM J. Control.», 1969, v. 7, № 3, p. 430—436.

Wang Y., Fuh T.— M. A re-examination of the hydrothermal breakdown of muscovite.— «Proc. Geol. Soc. China», 1966, № 9, p. 31—45.

Weber J. N. Dehydration of diasporite at water pressures from 15 to 15 000 psi.— «Amer. Mineral.», 1966, v. 51, № 1, 2, p. 235—238.

Weill D. F. Stability relations in the $Al_2O_3 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ system.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1966, v. 30, № 3, p. 223—237.

Weil D. F., Fyfe W. S. On equilibrium thermodynamics of open systems and the phase rule (a reply to D. S. Korzhinskii).— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, № 7, p. 1167—1176.

White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures.— «J. Chem. Phys.», 1958, v. 28, № 5, p. 751—755.

Winkler H. G. F. Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin, Springer-Verlag, 220 p.

Wollast R. Kinetics of the alteration of K — feldspar in buffered solutions at low temperature.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, № 4, p. 635—648.

Yoder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites.— «Geochim. Cosmochim. Acta», 1955, v. 8, № 5, 6, p. 225—280.

Zen, E-An. Free energy of formation of pyrophyllite from hydrothermal data: values, discrepancies and implications.— «Amer. Mineral.», 1969, v. 54, № 11, 12, p. 1592—1606.

Zen, E-An. Comments on the thermodynamic constants and hydrothermal stability relations of anthophyllite.— «Amer. J. Sci.», 1971, v. 270, № 2, p. 136—153.

Zen, E-An. Gibbs free energy, enthalpy, and entropy of ten rock-forming minerals: calculations, discrepancies, implications.— «Amer. Mineral.», 1972, v. 57, № 3, 4, p. 524—553.

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1. Теоретико-множественная интерпретация физико-химических моделей природных систем	10
§ 1. Историческая справка	—
§ 2. О некоторых термодинамических понятиях и терминах	11
§ 3. Теоретико-множественная интерпретация физико-химических моделей природных мультисистем	18
Глава 2. Условия изобарно-изотермического равновесия мультисистем на множестве ограничений в виде системы уравнений баланса масс	21
§ 1. Закрытые мультисистемы	—
§ 2. Термодинамические и геохимические следствия постановки задач физико-химического моделирования как задач выпуклого программирования на многограннике ограничений	31
§ 3. Двойственная задача	35
Глава 3. Термодинамическая стабильность стационарных мезосистем	37
Глава 4. Принцип частичного равновесия и алгоритм расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем	50
§ 1. Принцип частичного равновесия	—
§ 2. Алгоритм расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования	56
Глава 5. Эволюционная система согласования, корректировки и расчета на ЭВМ термодинамических свойств минералов по данным экспериментальной петрологии на основе чебышевского критерия минимизации максимальной погрешности	59
§ 1. Принцип согласования	—
§ 2. Математическая и термодинамическая постановка задачи согласования, корректировки и расчета термодинамических свойств минералов в эволюционной системе	65
§ 3. Численный пример согласования	75
Приложение 1	84
Приложение 2	109
Сокращенные названия минералов	122
Л и т е р а т у р а	123

Цена 82 коп.

1558