

И. К. КАРПОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
НА
ЭВМ
В ГЕОХИМИИ

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

И. К. КАРПОВ

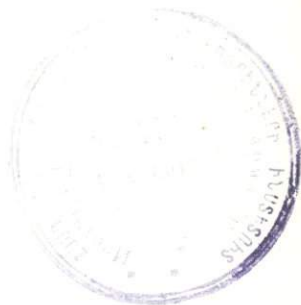
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ В ГЕОХИМИИ

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

3599



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1981



Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии.— Новосибирск: Наука, 1981.

Монография представляет собой первое в советской и зарубежной научной литературе систематическое изложение основ нового направления в геохимии — физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Методы физико-химического моделирования на ЭВМ основаны на едином подходе: использовании математического аппарата оптимального программирования. Приведены примеры с детальным анализом численных выкладок.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, занимающихся вопросами физикохимии в геологии, петрологии и геохимии, а также в различных областях химической технологии органических и неорганических материалов, в металлургии.

ОТ РЕДАКТОРА

В последние 20—25 лет математическое программирование проникло в самые различные сферы человеческой деятельности. Несомненно, что область его приложения будет расширяться и в дальнейшем. Этот процесс не случаен.

Главенствующее значение аппарата математического программирования в общей тенденции математизации и компьютеризации различных областей человеческой деятельности вполне закономерно и имеет под собой глубокий гносеологический смысл. Он состоит в том, что математическое программирование позволяет с наибольшими, чем это было доступно другим математическим методам, возможностями отображать в своих структурах природные объекты, процессы и явления. И не только детально отображать и описывать, но и служить инструментом познания закономерностей функционирования элементов больших систем как единого целого с помощью численного моделирования на ЭВМ. Иначе говоря, математическое программирование после работ И. К. Карпова даст в руки геохимиков новое средство адекватного отображения в математических моделях сложных природных систем, которые невозможно было получить классическими методами анализа.

Ф. А. Летников

ВВЕДЕНИЕ

Общей тенденцией стремительного развития современной геохимии является решительный переход в ней от преимущественно химико-аналитической, по существу сравнительно-описательной характеристики геологических объектов, к изучению тех процессов, которые управляют загадочными метаморфозами вещества в недрах и на поверхности нашей планеты. Научную ценность химико-аналитического материала, количественным показателям которого еще недавно придавали первостепенное значение, предпочитают рассматривать с позиций того, что нового может дать этот материал в раскрытии физико-химических закономерностей природных процессов минералообразования.

Смещение фундаментальных научных интересов в геохимии от сбора и накопления аналитической информации к проникновению в тайны процессов преобразования, миграции и эволюции вещества на теоретическом уровне строгих положений химической термодинамики объективно продиктовано естественным ходом развития геохимии как наиболее точной области человеческого знания в общем комплексе наук о Земле. Дальнейший рост научного потенциала геохимии, ее общественная престижность как ведущей отрасли естествознания зависят уже не столько от тех дорогостоящих усилий, которые направлены на аддитивное увеличение общей суммы аналитических данных, сколько от глубины и строгости физико-химического синтеза всей многосложной совокупности полевой, аналитической и экспериментальной информации в ней самой, в геологии, геофизике и в смежных областях знания. Бесспорный примат физико-химического уровня исследований в геохимии объективно вытекает из самого существования преобразования вещества в геологических объектах [Жариков, 1976]. Это прежде всего физико-химические процессы, т. е. процессы тесно и неразрывно взаимосвязанных химических и физических превращений. Сами по себе, отдельно, физические и химические уровни исследования процессов играют важную роль в геохимии, но тем не менее их вклад в построение теории образо-

вания минералов, горных пород, руд и полезных ископаемых остается и будет оставаться вспомогательным.

В этой связи весьма знаменательно высказывание академика А. П. Виноградова. В последней статье, посвященной перспективам дальнейшего прогресса геохимии, А. П. Виноградов с присутствием ему тонким чувством безошибочного выбора новых магистралей исследования, ведущих к вершине науки, писал, что главной задачей геохимии в настоящее время является «...разработка физико-химической теории геохимических процессов. А это значит — усиление исследований геохимиками в области эксперимента, моделирования процессов. Без этого не будет никакой теории процесса, а следовательно, и науки» (1967, с. 3).

В отечественной науке основоположником физико-химического подхода в изучении физикохимии процессов природного минералообразования является академик А. Н. Заварицкий. Заслуга А. Н. Заварицкого, внедрившего в геологию новый стиль изложения, приближающийся к языку точных наук, огромна. Он в целом ряде блестящих работ наглядно показал, что и в геологии возможен строгий, «как в физике», подход к постановке и решению задач. Работы А. Н. Заварицкого и сейчас не могут не привлекать вдумчивых читателей глубиной эрудиции, стройностью плана изложения, четкостью критических аргументов, характерной академической сдержанностью в посылках и выводах. Дальнейшее развитие методы физико-химических исследований в геохимии и петрологии получили в трудах научных школ академиков В. С. Соболева и Д. С. Коржинского.

Разрабатывая учение о метаморфизме горных пород, В. С. Соболев и его ученики, продолжая и развивая традиции А. Н. Заварицкого, особое внимание уделяют проблеме достоверности и доказательности тех эмпирических обобщений, которые в большом количестве предлагаются в качестве физико-химических закономерностей эволюции и становления метаморфических комплексов. Систематически подчеркивается, что возможности слишком детального построения различных схем, классификаций и концептуальных теорий формирования и развития метаморфических пород объективно ограничены качеством и точностью геологической и физико-химической информации, несовершенством методов ее сбора и обработки. Лучше подчеркнуть на данном этапе наших знаний неопределенность суждений и противоречивость точек зрения, что, несомненно, способствует организации более целеустремленных полевых, экспериментальных и теоретических исследований, чем в безудержном «полете воображения» настаивать на утверждениях, не имеющих убедительной геологической и физико-химической аргументации.

После работ В. С. Соболева и его учеников произвольная легковесная интерпретация, всякого рода демонстрации «способностей геологов оперировать неясными понятиями», нечеткая формулировка проблемы, логическая несвязность предпосылок и

выводов, явное и неявное дилетанство стали (по крайней мере, в серьезной петрологической и геохимической литературе, посвященной физико-химическому анализу природных процессов минералообразования) морально невозможны.

Решающее влияние на широкое применение методов физико-химического анализа минеральных равновесий у нас и за рубежом оказали классические работы академика Д. С. Коржинского. Им сформулированы феноменологические принципы дифференциальной подвижности компонентов и локально-мозаического равновесия, на основе которых разработана теория приложения химической термодинамики Дж. Гиббса к специфическим условиям природных минеральных систем, не имеющих прямой аналогии в химико-технологических и лабораторных системах. Д. С. Коржинский показал принципиальную возможность применения метода Дж. Гиббса к изучению физико-химических условий минералообразования с учетом тех дополнительных ограничений и расширений, которые следуют из феноменологических принципов дифференциальной подвижности и локально-мозаического равновесия.

Исторически неизбежное изменение взглядов на роль и значение физико-химических исследований в науках о Земле привело к тому, что в настоящее время поток разнообразной теоретической, экспериментальной и полевой физико-химической информации, представляющей непосредственный интерес для геохимии, непрерывно растет. Нет никакого сомнения, что эта тенденция сохранится и даже усилится в будущем. Особо впечатляющие результаты в последние 10—15 лет получены в области точного экспериментального определения физико-химических условий равновесия реакций минералообразования. Незаметно геохимия преодолела критический рубеж накопления первичного, в некотором роде «учредительного» фонда эмпирической термодинамической информации и благодаря этому получила в свое распоряжение мощное средство познания закономерностей природного минералообразования путем построения и изучения количественных физико-химических моделей. Необходимо подчеркнуть, что специфические особенности природного минералообразования, сложность его количественного изучения в непосредственном эксперименте, неисчерпаемое многообразие природных систем определяют исключительно важную роль физико-химического моделирования в геохимии и других науках о Земле.

В компетентных кругах геохимиков и петрологов сложилось твердое убеждение, что главной задачей эксперимента является не аналоговое моделирование природного минералообразования, а постановка точных, контролируемых количественно по физико-химическим параметрам экспериментов в сравнительно простых системах. Конечный результат этих экспериментов — получение достаточно надежных термодинамических характеристик минералов, компонентов водных растворов и газовых смесей в широком

интервале температуры и давления. Термодинамические характеристики минералов и других веществ используются затем как входные данные физико-химических моделей, с помощью которых анализируются и изучаются неизвестные последствия известных нам предпосылок и обстоятельств.

Особую эффективность методы физико-химического моделирования приобретают при специализированном и систематическом использовании ЭВМ и новых средств математического представления химической термодинамики природного минералообразования. Между тем в физико-химических исследованиях в геохимии отмечается значительный, недопустимый для современной науки разрыв между теми потенциальными возможностями, которые открывают компьютеры, и действительным уровнем их использования. Причины отставания в известной степени объясняются тем, что методика количественных физико-химических исследований создавалась в геохимии в 50-х — начале 60-х годов. В то время не ставилась специальная задача проведения широкой программы физико-химического моделирования с помощью еще малораспространенных и несовершенных ЭВМ. По инерции это положение сохранилось до сих пор, несмотря на то, что мощные ЭВМ появились во многих научных и производственных геологических организациях. В лучшем случае применение ЭВМ ограничивается чисто вспомогательными операциями, тогда как сама программа физико-химических исследований продолжает строиться на методологически устаревшей домашинной основе.

Однако богатый опыт использования ЭВМ в научных целях убедительно показывает, что решение с помощью ЭВМ старых задач, которые решались до этого вручную, в научном отношении малоэффективно. Качественно новому инструменту научных исследований должен соответствовать и качественно новый уровень решаемых задач, характеризующихся несравненно более сложной инфраструктурой, большей размерностью, сложной композицией логических предписаний порядка и последовательности операторов решения в зависимости от комплекса входных условий, включением в исходные данные более детальной информации в виде не только систем уравнений-равенств, но также и систем неравенств. Но чтобы приступить к систематическому решению на ЭВМ новых задач, необходимо выполнить специальную научную работу, по их математической и термодинамической постановке отвечающей требованиям, предъявляемым к задачам, численно решаемым на ЭВМ с учетом специфики химической термодинамики природных процессов минералообразования. Построение алгоритмов, разработка машинных программ, сам процесс программирования, исследование физико-химических моделей с точки зрения принципиальной возможности получения решения (без чего невозможно приступить к построению алгоритмов и составлению программ), качественное изучение основных свойств решения, численные процедуры — все эти и другие типичные воп-

росы «машинной технологии» прохождения задач так или иначе требуют новых средств математического описания, не известных или мало известных ранее геохимикам.

Систематическое применение ЭВМ неизбежно оказывает воздействие и на сам предмет приложения. Язык химической термодинамики природного минералообразования по необходимости должен стать более строгим и точным. В нем резко возрастает удельный вес математических средств описания, постановки и решения задач. Возникают специальные вопросы, связанные с разработкой надежного алгоритмического и программного обеспечения ЭВМ в физико-химическом моделировании природных процессов минералообразования. Важнейшее значение имеет также проблема исходной термодинамической информации. Широкое внедрение ЭВМ в научную область, где они до сих пор использовались эпизодически, возможно лишь при условии, что эффективность ЭВМ будет практически показана на решении разнообразных конкретных задач данной научной области. Таким образом, успешное применение ЭВМ зависит от решения целого ряда теоретических, методических и практических вопросов, сложность которых во многом определяется тем, что в рамках конкретной научной области приходится решать вопросы, которые до этого не входили в ее компетенцию.

Автор выделяет пять кардинальных проблем физико-химического моделирования на ЭВМ в геохимии и петрологии.

1. Проблема исходных термодинамических данных.

2. Математическая и термодинамическая постановка физико-химических моделей, наиболее адекватно отражающая специфику природного минералообразования и наилучшим образом приспособленная для численной реализации на ЭВМ.

3. Алгоритмическое обеспечение задач физико-химического моделирования.

4. Создание комплекса рабочих программ, необходимых для численного серийного решения широкого круга задач физикохимии природного минералообразования.

5. Подробное изучение ряда характерных и наиболее типичных задач геохимии и петрологии.

Каждая проблема рассматривается как функциональный элемент в единой общей проблеме физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Прямые и обратные информационные связи этих элементов схематически изображены на рис. 1.

Настоящая книга посвящена разработке теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Задача исследования — дать принципиальное решение стержневых теоретических вопросов общей проблемы. Более частные, хотя и весьма важные вопросы, относящиеся к дальнейшей разработке, конкретизации и приложениям

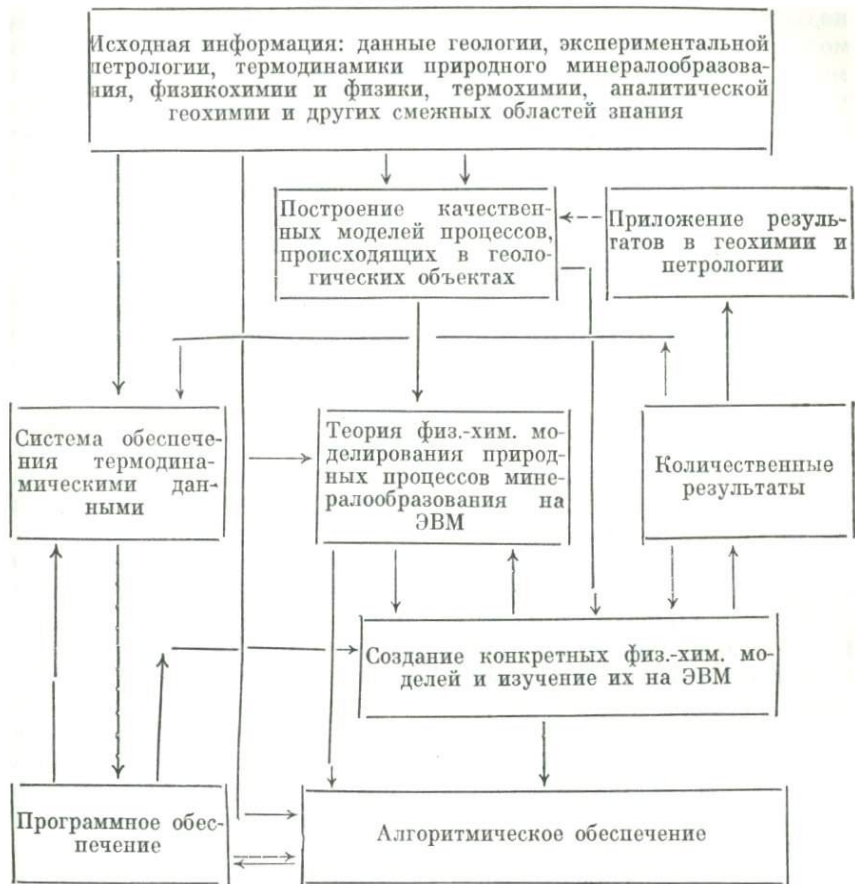


Рис. 1. Схема связей основных функциональных элементов физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ.

ключевых теоретических положений, были по необходимости исключены из рассмотрения. Такое самоограничение неизбежно. Физико-химическое моделирование на ЭВМ — слишком обширная тема, чтобы ее можно было исчерпать одной работой. Теоретическая направленность исследования находит свое отражение в содержании книги и в форме изложения. Внимание автора сосредоточено на тех существенных сторонах общей проблемы, которые относятся к теоретическому обоснованию нового направления геохимии — физико-химическому моделированию природных процессов минералообразования на ЭВМ.

Был разработан единый подход, с помощью которого удалось найти принципиальное решение основных теоретических проблем физико-химического моделирования на ЭВМ в геохимии. Этот

подход основан на общей постановке задач физико-химического моделирования как задач численной минимизации выпуклых термодинамических потенциалов природных минеральных систем, мультисистем, а также специально агрегированных совокупностей минеральных систем методами математического программирования.

В конструкциях математического программирования с поразительной ясностью отражается детальная термодинамическая структура природных минеральных систем различного типа с ограничивающими условиями в виде систем равенств и неравенств. Математические объекты задач математического программирования получают глубокую термодинамическую интерпретацию, полностью соответствующую термодинамическим объектам и понятиям минеральных систем. Привлечение хорошо разработанной теории математического программирования, точнее, ее раздела, относящегося к выпуклому программированию, упрощает качественный анализ функциональных свойств физико-химических моделей и выбор таких постановок, которые гарантируют сходимость численных решений.

Большой опыт численного решения задач математического программирования в других областях науки (экономика, энергетика, техника) облегчает работу по созданию надежного алгоритмического и программного обеспечения. Мощные изобразительные и конструктивные средства математического программирования позволили сделать постановки новых задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования, что невозможно было бы практически осуществить при ином подходе. Эти задачи в значительной степени расширяют область приложения методов химической термодинамики в геохимии и петрологии. Они характеризуются более сложной микро- и макроструктурой по сравнению с теми задачами, которые решались до сих пор в геохимии.

1. Задачи расчета равновесного состава мультисистем с одновременным участием твердых фаз-растворов, газовой смеси и водного раствора электролитов.

2. Задачи на перераспределение вещества в стабильных стационарных совокупностях минеральных систем открытого типа, когда системы в совокупности соизмеримы по своему объему.

3. Задачи расчета химических равновесий в открытых по Д. С. Коржинскому мультисистемах, т. е. когда рассматриваются две несоизмеримые по объему открытые системы: собственно открытая система и окружающий ее резервуар неизменного состава.

4. Расчеты необратимой эволюции геохимических систем на основании принципа частичного равновесия.

5. Обратные задачи физикохимии природного минералообразования, когда по аналитическим данным определяются термодинамические свойства минералов, компонентов водных растворов, температура и давление образования горных пород, а также

реконструируется физико-химическая обстановка процессов минералообразования.

В теоретическом плане проблема исходной термодинамической информации решена путем построения математической модели эволюционной системы согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов с мировыми данными экспериментальной петрологии. Эта проблема в настоящей работе не рассматривается. Она детально будет освещена в специальной книге совместно с П. И. Дорогокупцом.

В тексте используются главным образом векторно-матричные обозначения, причём термодинамические величины, соответствующие объектам математического программирования, обозначаются теми символами, которые являются традиционными для математического программирования.

В области геохимии, которой посвящена настоящая работа, основополагающее значение имеют классические исследования Д. С. Коржинского. Его феноменологические открытия, раздвинувшие границы приложения химической термодинамики Дж. Гиббса, стали отправными вехами многолетней программы научных исследований автора. Именно академику Д. С. Коржинскому автор благодарен в первую очередь. Неоценимую помощь оказали А. И. Киселев и Л. В. Соловьева. Содействие Г. М. Благоченской позволило автору написать труднейшие разделы докторской диссертации, ставшей основой публикуемой книги.

Принципиальное значение имело творческое содружество с Ф. А. Летниковым, с глубоким пониманием относившимся к необходимости освоения геохимиками нового средства исследований — физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ методами математического программирования. Он неизменно словом и делом активно поддерживал идеи автора и их практическую реализацию, был непреклонным защитником нового направления от необоснованных нападков и инвектив. Введенная Ф. А. Летниковым непринужденная форма научных микросеминаров, масштабность его подхода к петрологическим проблемам, обширная эрудиция были теми катализаторами, которые ускоряли процесс оформления идейных замыслов автора в строгие термодинамические построения.

Без виртуозного искусства программирования Л. А. Казьмина, без его творческого отношения к совместным исследованиям теоретические разработки автора едва ли могли быть так быстро воплощены в конечную цель — создание программного комплекса «Селектор», с помощью которого сейчас ставятся и решаются самые разнообразные задачи физико-химического моделирования на ЭВМ в геохимии и смежных областях науки. Очень плодотворным, с точки зрения приобретения навыков математического способа рассуждений, было знакомство с Б. И. Беловым. П. И. Дорогокупец проделал огромную работу по обобщению и согласованию термодинамических характеристик минералов с ми-

ровыми данными экспериментальной петрологии. Виктор Николаевич Шарапов сразу же покорила автора своим поистине грегорианским обаянием и благородством. Его суждения и оценки, окрашенные едва уловимой иронией, помогли автору избежать многих заблуждений и увлечения формализмом изложения результатов исследований. Необходимое содействие оказал Л. В. Таусон. С присущим ему педагогическим тактом он поправлял автора, давал ценные советы и предложения. Л. В. Таусон всегда верил в успех нового научного направления.

Всем этим товарищам, а также С. А. Кашику, Г. М. Другову, Г. И. Леонтьеву, Р. И. Дубову, Н. К. Врасилиной, Т. Н. Шрефер и К. Г. Прошутинской, помогавшим в работе, автор выражает свою глубокую благодарность.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЭВМ МЕТОДАМИ ВЫПУКЛОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

В теории приложения математического программирования, более конкретно — выпуклого программирования, к термодинамике природных процессов минералообразования вывод всех необходимых термодинамических формул и уравнений строится главным образом на дедуктивной основе. Мы исходим из самых общих свойств функции свободной энергии мультисистемы и множества ограничивающих ее условий, а именно из свойств их выпуклости. При этом в полной мере учитываются те особенности частных производных свободной энергии мультисистемы по мольным количествам зависимых компонентов, которые осложняют компьютерную реализацию выведенных формул и уравнений. Сведя задачу расчета химического равновесия в сложных природных гетерогенных мультисистемах к задаче выпуклого программирования, мы затем с помощью уже готовых конструкций выпуклого программирования приступаем к постановке и анализу различных, до сих пор не рассматривавшихся в геохимии и петрологии задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Подобный подход к выводу основных термодинамических соотношений еще не практиковался в химической термодинамике природных процессов минералообразования.

Хотелось бы обратить внимание читателей и на чисто эстетическую сторону термодинамической интерпретации математических конструкций выпуклого программирования. Не может не привлекать та удивительная простота и наглядность, с которыми одно за другим получают фундаментальные термодинамические соотношения в физико-химических моделях самого различного типа.

§ 1. Введение

Изучение моделей природного минералообразования на количественной термодинамической основе с помощью ЭВМ — ведущая тенденция развития современного физико-химического направления в геохимии. Физико-химическое моделирование на ЭВМ

дает возможность решать такой круг задач геохимии и в такой постановке, которые ранее были совершенно недоступны для количественного изучения.

Объективные предпосылки перехода от качественных термодинамических построений и элементарных расчетов к численному эксперименту на ЭВМ над моделями природных систем сложились сравнительно недавно — в последние 10—15 лет. Главные из них следующие.

1. Масса термодинамических констант различных веществ, в том числе минералов, быстро растет.

2. Систематически повышается их надежность, что достигается как путем повторных определений, так и взаимосогласованием с данными экспериментальной петрологии по синтезу и разложению минералов.

3. Неизвестные термодинамические свойства минералов могут быть получены также путем систематической термодинамической обработки многочисленных реакций минералообразования, изученных экспериментально.

4. Успешно разрабатываются точные полуэмпирические методы определения термодинамических свойств минералов и компонентов высокотемпературных водных растворов, в том числе методы расчета коэффициентов активности компонентов концентрированных водных растворов при высоких температурах.

5. В обобщающей работе Л. Л. Перчука (1970) показано, что многие количественные термодинамические характеристики минералов могут быть получены последовательным приложением теории твердых растворов к природным изоморфным сериям минералов.

6. В геохимии и петрологии создалось положение, когда накопление фактического экспериментального материала стало обгонять возможности его эффективного обобщения и последующего использования в науке и практике старыми методами.

7. Значительный прогресс достигнут в области вычислительной математики. Разработано надежное алгоритмическое обеспечение для ряда стандартных вычислительных процедур, в том числе рабочие алгоритмы для сложных задач математического программирования. Создание трансляторов позволило преодолеть устрашающий «барьер» программирования. Переход к программированию на независимо-машинных языках сделал доступным самостоятельное использование ЭВМ специалистами, не являющимися профессиональными программистами.

8. Бытующее представление об ЭВМ как «совершенном арифмометре», которое подкреплялось определенным психологическим стереотипом, отсутствием квалификации и методической невооруженностью геохимиков, постепенно сменяется убеждением, что ЭВМ является новым мощным и незаменимым инструментом научных исследований. Этому изменению взглядов во многом способствуют впечатляющие примеры успешного применения

ЭВМ в самых различных областях знания: экономике, военном деле, технике, химической технологии, энергетике.

Даже небольшой практический опыт применения ЭВМ (но обязательно только тогда, когда применение ЭВМ опирается на специализированное и экспериментально проверенное программное обеспечение) лучше всяких слов убеждает геохимика, что его опасения о сложности и громоздкости физико-химических исследований природных процессов минералообразования с помощью ЭВМ совершенно несостоятельны. Проведение расчетов на ЭВМ значительно проще во всех отношениях. Достаточно заполнить соответствующие бланки — и вся рутинная вычислительная работа производится не человеком, а машиной. Бесспорно, термодинамический расчет даже простейших равновесий с помощью диаграммы или метода подстановок выглядит действительно громоздкой и трудоемкой работой по сравнению с расчетом на ЭВМ сложных химических равновесий в многокомпонентных мультисистемах методами выпуклого программирования. К этому необходимо добавить еще одно решающее уточнение: расчет сложных задач без ЭВМ вообще невозможен.

Ясно, что для того, чтобы эффективно использовать ЭВМ, надо иметь теоретическую основу их применения в конкретной области науки и специализированное алгоритмическое и программное обеспечение. К сожалению, это важнейшее обстоятельство еще не всегда принимается во внимание, а попытки использования ЭВМ «без подготовки» приносят разочарование.

Физико-химическое моделирование на ЭВМ и эксперимент — два в известной степени независимых направления современной геохимии. Решение о целесообразности проведения эксперимента или изучения физико-химической модели на ЭВМ принимается в зависимости от особенностей и научной цели конкретной геохимической проблемы.

Непосредственным экспериментом практически невозможно охватить все многообразие зависимостей между контролируемыми факторами состояния системы (T , $P_{\text{общ}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и др.) и исходным составом многокомпонентных петрологических и геохимических систем. Еще с большим основанием это относится к мультисистемам, включающим большое количество минеральных фаз (до 70 десятков), которые, несомненно, представляют наибольший интерес в геохимии. Количество экспериментальных точек в многомерном пространстве независимых параметров состояния систем и мультисистем всегда объективно ограничено технико-экономическими факторами: разумной продолжительностью эксперимента, его стоимостью, требованиями точности.

Непосредственный эксперимент, если иметь в виду не качественный научно-малопродуктивный синтез, а современный количественный эксперимент, целесообразно ставить для изучения сравнительно простых систем и реакций так, чтобы при объективно ограниченном числе экспериментальных точек извлечь из

результатов эксперимента максимум количественной термодинамической информации. Имея ряд экспериментально изученных систем и реакций, можно затем путем их термодинамического синтеза приступить к изучению на ЭВМ физико-химических моделей, по сложности приближающихся к природным.

Следует, по-видимому, признать, что значительный прогресс в изучении многообразных и сложных моделей минералообразования в геохимии может быть достигнут в ближайшее время лишь с помощью реализации специальной научной программы физико-химического моделирования на ЭВМ.

Методические и теоретические вопросы, связанные с использованием ЭВМ в физико-химическом моделировании в геохимии. Переход от качественных термодинамических построений и элементарных расчетов к физико-химическому моделированию на ЭВМ выдвигает ряд методических и теоретических вопросов, без решения которых нельзя надеяться на то, что использование ЭВМ само по себе даст тот научный эффект, который соответствует их возможностям. Геохимик, занимающийся физико-химическими проблемами минералообразования, рассматривает ЭВМ прежде всего как средство получения новых научных результатов, которые он не может получить старыми «домашними» методами физико-химического анализа. Потенциально возможности ЭВМ как мощного инструмента научных исследований вполне отвечают такой утилитарной точке зрения. Однако действительная эффективность использования ЭВМ зависит от степени всесторонней методической и теоретической подготовленности данного научного направления.

Комплекс сложных методических проблем, неизбежно возникающих при внедрении ЭВМ в практику научных физико-химических исследований в геохимии, вообще говоря, характерен для любой другой научной области, использующей ЭВМ в исследовательских целях. Но конкретная разработка теоретических основ применения ЭВМ связана со спецификой данной научной области. Нельзя, например, механически воспользоваться теорией математического программирования в терминах экономических приложений и перенести ее в таком виде на задачи физико-химического моделирования в геохимии. Хотя в том и другом случае математическая конструкция остается одной и той же, термодинамическая основа задач физико-химического моделирования требует совершенно иной содержательной интерпретации теории математического программирования. А это, в свою очередь, требует проведения специальной научной работы, входящей в общую программу геохимических исследований.

Другой пример относится к вопросам разработки эффективных вычислительных процедур. Вычислительные проблемы не являются прерогативой какой-либо отдельной области науки. Эти проблемы решает прикладная математика. Но фактически при решении конкретных задач постоянно возникают новые вычисли-

тельные проблемы, связанные с важными деталями их физического содержания, которые не предусматриваются в общем подходе, разработанном математиками-прикладниками. Понятно, что преодоление этих трудностей нельзя откладывать до тех пор, пока ими займутся специалисты, работающие в области вычислительной математики.

У математиков свои научные интересы. Их вряд ли когда серьезно увлекут те бесспорно математические задачи, которые сопутствуют приложению выпуклого программирования к термодинамике природного минералообразования. Содружество же геохимиков с «математиками», называемыми так по признаку окончания высшего учебного заведения (именно с ними приходится геохимикам чаще всего иметь дело), часто оказывается малоэффективным по той причине, что «математики» совершенно беспомощны перед устрашающим барьером специальных знаний в области геологии, геохимии и петрологии. Поэтому вычислительные проблемы, теоретически относящиеся к компетенции прикладной математики, фактически приходится решать в рамках конкретной научной области.

Перечень подобных примеров можно было бы продолжить. Но в этом нет необходимости. По существу, мы сталкиваемся здесь с типичной ситуацией в развитии современной науки — новые направления возникают на стыке нескольких научных областей, до этого не имевших точек соприкосновения. Так, физико-химическое моделирование геохимических процессов на ЭВМ — это сочетание геохимии, химической термодинамики, математического программирования и вычислительной математики. Поэтому разработка теоретических основ этого нового направления в геохимии неизбежно затрагивает комплекс теоретических и методических вопросов, решение которых выходит за традиционные рамки геохимии.

§ 2. Историческая справка

В последние 10—15 лет после работ Х. Барнса и Г. Куллеруда (1966), Р. М. Гаррелса (1960, 1962), Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968) в геохимии широкое распространение получил метод анализа полей устойчивости минералов и компонентов водного раствора в координатах независимых или условно-независимых параметров состояния системы [Карпов, 1965; Дроздовская, Мельник, 1967а, б, в, 1968; Дроздовская, 1975; Иванова, Ходаковский, 1968; Мельник, 1968; Коренбаум, 1970; Говоров, 1970; Колонин, Птицын, 1974; Kramer, 1968; Browne, Ellis, 1970; Tardy, 1971]. Этот метод обладает несомненным преимуществом — он прост и нагляден, особенно в координатах двух переменных, например диаграмм $pH-Eh$, $P_{H_2O} - T^{\circ}C$, $lg a_{H^+} - lg a_{K^+}$ и др.

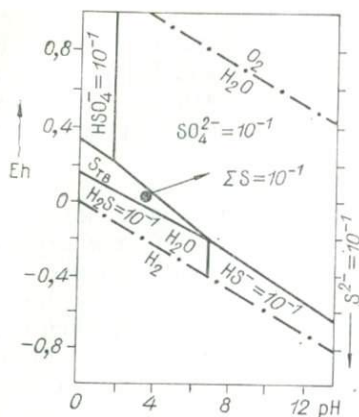


Рис. 2. Поля устойчивости преобладающих компонентов серы в воде при 25°C и 1 атм общего давления для суммарной концентрации растворенной серы, равной 10^{-1} [Гаррелс, Крайст, 1968, с. 187, фиг. 7.17]. Черный кружок — равновесное значение Eh и pH системы $H_2O - S$ при 25°C, 1 атм общего давления и $\Sigma S = 1$. Расчет программным комплексом «Селектор — БЭСМ-6».

Построение таких диаграмм опирается на систему уравнений действия масс изучаемой модели. Система же уравнений баланса масс в целом здесь не учитывается. Последнее обстоятельство является

главным недостатком указанного метода. Использование только системы уравнений действия масс не позволяет в большинстве случаев решать однозначно задачу количественного определения равновесного фазового и компонентного состава моделируемой системы по ее исходному химическому составу. Этот подход не дает возможности даже при наличии полного набора исходной термодинамической информации определить количественные значения химических (относительных!) потенциалов независимых компонентов мультисистемы в условиях ее термодинамического равновесия. С его помощью невозможно найти парциальные давления отдельных газов в их сложной смеси, которая находится в равновесии с многофазовым минеральным буфером, если известен валовой химический состав мультисистемы. Чтобы в какой-то степени компенсировать неизбежную схематичность представления системы через ее два-три интенсивных параметра, приходится прибегать к дополнительным предположениям, а это, в конечном итоге приводит к потере необходимой общности и наглядности. Так, сохраняя внешнюю простоту двумерных диаграмм, мы в случае достаточно сложных моделей вынуждены произвольно фиксировать для каждой диаграммы значения сразу нескольких независимых параметров состояния системы. Но тогда, естественно, взамен общей картины мы довольствуемся обзором ее некоторых частных деталей, количество которых будет всегда ограничено «проклятием размерности». Совмещение отдельных деталей в одно целое не является уже столь простым и наглядным делом, как первоначальное построение двумерных диаграмм. Достоинства метода превращаются в его недостатки.

Чтобы нагляднее показать ограниченные возможности диаграммного представления компонентного и фазового состава даже простейших систем, рассмотрим следующий пример. Широко используемая в геохимии диаграмма (рис. 2) дает общее представление о преобладании основных комплексов серы в зависимости

от изменения Eh и pH. Но с помощью этой и аналогичных диаграмм невозможно точно определить концентрацию компонентов серы, если даже по входному условию суммарная концентрация серы в растворе задана постоянной. Каждая точка диаграммы Eh—pH соответствует определенному аналитическому составу (т. е. составу по независимым компонентам) системы H_2O-S . Если предположить, что при $25^\circ C$ и 1 атм общего давления $[\Sigma S] = 10^{-1}$, то этим исходным условиям на диаграмме Eh—pH будет соответствовать точка. Причем концентрации всех компонентов серы в этой точке будут определены однозначно.

Нами сделан расчет равновесного состава системы H_2O-S при $25^\circ C$, 1 атм общего давления и $[\Sigma S] = 10^{-1}$ методом минимизации свободной энергии (на программном комплексе «Селектор—БЭСМ-6»). В условиях равновесия закрытая система H_2O-S при $25^\circ C$, 1 атм общего давления и $[\Sigma S] = 10^{-1}$ имеет, по нашему расчету, $pH = 3,68$, $Eh = 0,06$ В, $\lg f_{O_2} = -66,51$. Преобладающими компонентами являются H_2S^0 и SO_4^{2-} (см. рис. 2, черный кружок). Суммарная концентрация серы в растворе оказалась значительно меньше 10^{-1} , поскольку почти вся сера идет в твердый осадок. Если же попытаться получить в рассматриваемой системе иные значения Eh и pH, то нужно изменить входные данные, т. е. задать другой состав системы. Но изменение состава системы приведет к иному распределению компонентов серы, а также других зависимых компонентов. Подробный анализ равновесий в закрытой системе H_2O-S сделан Р. П. Рафальским (1973).

Отсюда ясно, что способ изучения физико-химических моделей в геохимии, ориентированный на одностороннее использование уравнений действия масс, не может стать основой физико-химического моделирования на ЭВМ. Ограниченные возможности «диаграммного метода» объективно вытекают из термодинамического содержания теоремы Дюгема [Пригожин, Дефэй, 1966], смысл которой заключается в том, что полное количественное описание закрытых систем, в том числе ее компонентного и фазового состава, невозможно получить посредством задания только интенсивных параметров. Чтобы знать, какие компоненты и фазы и в каких количествах находятся в условиях равновесия системы, мы должны задать два независимых параметра состояния, например температуру и давление или температуру и объем, и обязательно мольные количества независимых компонентов, т. е. должны задать валовой химический состав системы. К сожалению, сложившаяся практика построения диаграмм Eh—pH, $\lg a_H + - \lg a_K +$ и других приводит к невольной фетишизации условно выбранной системы координат. Формальное удобство построения диаграммы автоматически ведет к перестановке причины и следствия. Координатная система часто рассматривается уже как независимый фактор состояния минерального парагенезиса и состава равновесного с минералами водного раствора и газовой

фазы. На самом деле, в природных закрытых системах, условия равновесия в которых подчинены локальному принципу Д. С. Коржинского, не рН определяет минеральный состав парагенезиса, а, наоборот, химический состав локального участка горной породы при данных P и T или T и V определяет ее минеральный парагенезис и состав равновесного с ним водного раствора и газовой фазы, в том числе значения рН, активности ионов K^+ , Na^+ , а также активности других компонентов, фигурирующих на диаграммах в качестве координатных переменных.

Изучение достаточно сложных физико-химических моделей в геохимии диаграммным методом в целом оказывается весьма трудоемким и малоэффективным делом. Однако диаграммный метод, безусловно, будет всегда сохранять свое полезное значение как вспомогательное средство наглядного и простого представления отдельных и наиболее характерных деталей физико-химических моделей природных процессов.

Более совершенным средством графического анализа фазовых соотношений многокомпонентных систем является метод Ф. А. Скрейнемакера (1948). Он позволяет наглядно изображать равновесные взаимоотношения фаз системы с пятью переменными, из которых две откладываются на осях координат, а три изображаются парагенетическими треугольниками. В принципе количество независимых переменных можно увеличить до шести, если для изображения соотношений состав — парагенезис в дивариантных полях вместо треугольников взять тетраэдры. Но в этом случае преимущество наглядности плоскостного изображения зависимостей между переменными утрачивается. Собственно, главное в методе Ф. А. Скрейнемакера — это лучший способ представления на плоскости пяти переменных.

Теоретические основы приложения метода Ф. А. Скрейнемакера в геохимии и петрологии разработаны Д. С. Коржинским. Им существенно расширены возможности этого метода путем введения диаграмм, координатная система которых показывает соотношения химических потенциалов вполне подвижных компонентов системы. Д. С. Коржинским введено фундаментальное термодинамическое понятие мультисистемы, имеющее исключительно важное значение для изучения природного минералообразования. Метод Ф. А. Скрейнемакера Д. С. Коржинский распространил на мультисистемы. Им же предложено применение многопучковых диаграмм не только для анализа фазовых соотношений в зависимости от изменения интенсивных параметров вполне подвижных компонентов, но также и для простого расширения графических возможностей. В этом случае на осях координат откладываются химические потенциалы инертных компонентов. Дальнейшее развитие метода многопучковых диаграмм сделано А. А. Маракушевым (1965, 1968) и В. В. Федькиным (1970, 1971). Не будем останавливаться на изложении самого метода построения многопучковых диаграмм, с которым можно познакомиться

по оригинальным работам Ф. А. Скрейнмакерса (1948), Д. С. Коржинского, А. А. Маракушева (1965, 1968) и В. А. Жарикова (1976).

Весьма интересная программа научных исследований по теории качественного построения и анализа многопучковых диаграмм фазового состава минеральных мультисистем начата коллективом авторов под руководством Н. Л. Добрецова и А. Г. Краевой [Добрецов, 1975; Добрецов, Блинчик, 1975; Краева, 1975]. Основная цель этих исследований — разработка методов изучения на ЭВМ фазовых минеральных равновесий, которые позволяли бы без привлечения собственно количественной эмпирической информации о термодинамических характеристиках минералов изучать закономерности распределения минеральных парагенезисов в выбранной системе внешних параметров состояния мультисистемы. Существенно при этом, что во входные данные вводится дополнительная петрологическая информация. Наглядность, обозримость и простота анализа конечных результатов анализа мультисистем на ЭВМ считаются главными критериями оценки качества алгоритмов и машинных программ.

В соответствии с научной темой нашей работы остановимся на тех соображениях, которые не позволяют рассматривать метод многопучковых диаграмм в качестве основы для физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. В принципе можно построить алгоритмы с развитой логикой и на его основе создать гибкие рабочие программы, которые будут выдавать в готовом виде многопучковые диаграммы на печатающее устройство ЭВМ. Целесообразность таких программ не вызывает сомнения, и потому отмеченный выше подход Н. Л. Добрецова и А. Г. Краевой в этом отношении представляется весьма перспективным и нужным.

Вместе с тем нельзя не видеть, что возможности метода многопучковых диаграмм ограничены. При постепенном увеличении фонда точных термодинамических данных о свойствах минералов эта ограниченность будет сказываться все в большей и большей степени. В методе многопучковых диаграмм однозначное определение состав — парагенезис можно сделать лишь для простейших случаев систем, состоящих из трех инертных компонентов. Рассчитать равновесный состав многокомпонентной мультисистемы по вектору исходного химического состава рассматриваемым методом невозможно. Этот метод также весьма полезен при качественных оценках возможных фазовых соотношений при ограниченной количественной термодинамической информации, так как позволяет чисто формальным приемом «дистраивать» недостающие звенья общей картины.

Лучшим примером использования метода многопучковых диаграмм в обзорных целях и качественного анализа принципиальных фазовых соотношений в минеральных мультисистемах является работа В. А. Жарикова с сотрудниками [Жариков и др.,

1972]. Но и здесь следует иметь в виду те осложнения, которые вносят случаи вырождения и «проклятие размерности». К. И. Шмулович, например, в своей работе, посвященной изучению минеральных равновесий в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$, указывает, что четырехкомпонентная система $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$ включает 17 твердых фаз без учета полиморфизма. Естественно, что даже если рассматривать только равновесия, имеющие место в условиях избытка CO_2 , система слишком сложна для строгого построения (6188 новвариантных точек).

Можно сказать, что недостатки метода многопучковых диаграмм аналогичны недостаткам простого диаграммного метода Гаррелса, которые мы отметили выше. В физико-химических исследованиях в геохимии и петрологии метод многопучковых диаграмм является эффективным средством графического качественного анализа мультисистем, но он не может быть основой теории количественного физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ.

Самым простым методом расчета химического равновесия, в котором одновременно учитывается уравнение действия и баланса масс, является метод сокращения числа неизвестных путем последовательных подставок. Таким образом, получают одно-два нелинейных уравнения, иногда весьма сложных и громоздких [Хельгесон, 1967], с соответствующим числом неизвестных. Эти итоговые уравнения решают различными численными и графическими методами, а затем обратными подстановками находят остальные неизвестные. Большое значение в этом методе имеют физические соображения и эмпирический опыт исследователя. Например, при решении нелинейного уравнения с одним неизвестным часто возникает проблема выбора из нескольких решений, математически удовлетворяющих этому уравнению, одного, соответствующего ожидаемому результату. Не будем здесь вникать в детали метода подстановок. Примеры его применения изложены в специальных руководствах и учебниках [Бродский, 1948; Карапетьянц, 1953; Введенский, 1960; Гавертон, 1966; Куликов, 1969; Путилов, 1971; Лукашенко и др., 1971; Батлер, 1973; Термодинамические и теплофизические свойства..., 1971], а также в многочисленных статьях [Каржавин, Вендилло, 1970; Kennedy, 1948; Ellis, 1957; Suess, 1962; Garrels, Thompson, 1962].

Метод подстановок не универсален. Он, по существу, имеет столько же модификаций, сколько существует решений, полученных с его помощью. Описание всего этого многообразия не входит в задачу настоящей книги. Ограничимся общими критическими замечаниями. Несмотря на то, что формулировка задач и приемы их численного решения в методе подстановок меняются от одной модели к другой, все они начинаются составлением стехиометрических уравнений возможных реакций. Затем число стехиометрических уравнений реакций сокращается так, чтобы в подстановке принимали участие лишь линейно-независимые

реакции. В некоторых модификациях сокращения не производятся, но тогда в качестве новых независимых переменных вводятся новые переменные ν -степени протекания реакций. Когда число возможных реакций не слишком велико, составление их стехиометрических уравнений не представляет особого труда. Но если модели систем содержат большое число компонентов и фаз, то число возможных реакций резко возрастает, и тогда работа по составлению стехиометрических уравнений реакций требует больших вычислений и отнимает много времени. Далее, в этом методе необходимо предварительно вычислить константы равновесия всех линейно-независимых реакций, которые используются в подстановках.

Применение метода подстановок оправдано в тех случаях, когда изучаются несложные модели или вычисления производятся вручную без помощи ЭВМ. В данном случае полный учет специфических особенностей модели и эмпирический опыт подсказывают исследователю наиболее простой путь к численному решению сформулированной задачи. Однако если иметь в виду физико-химическое моделирование на ЭВМ, то использование здесь метода подстановок уже ничем не оправдано. Даже в простых моделях применение общего подхода значительно облегчает постановку и численное решение задачи. Одним из условий машинного метода решения задач по расчету химических равновесий является возможность их постановки в универсальном виде. Такая постановка должна охватывать достаточно широкий класс типичных моделей. Стандартные рабочие программы не могут составляться для решения каждой модели в отдельности. Что является достоинством при ручном решении, становится недостатком при решении на ЭВМ. Область применения метода подстановок в геохимии и петрологии резко ограничена еще и по другим причинам.

Используя этот метод, мы должны обязательно знать, какой именно парагенезис из многих возможных будет устойчив при фиксированном значении T и P и заданном исходном химическом составе системы. Ошибочный выбор неустойчивого парагенезиса дает неправильное решение или приводит к несовместимости уравнений действия масс, что, естественно, вообще исключает получение даже неправильного решения. Кроме того, в методе подстановок нельзя или практически очень трудно использовать дополнительную информацию в виде различного рода ограничений на пределы изменения параметров уравнений и исходные термодинамические величины. Между тем в геохимии и петрологии именно такая информация оказывается весьма существенной и полезной. Она позволяет оценить влияние погрешности исходных данных на конечный результат решений. В других геохимических моделях, исходя из предшествующего опыта, мы можем задать широкие, но вполне обоснованные ограничения на возможные пределы изменения отдельных переменных, например на

мольные количества отдельных компонентов водного раствора. В ряде случаев такая постановка позволяет получить решение, устойчивое в отношении колебаний переменных в пределах их ограничений.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Форма изложения метода подстановок по необходимости переполнена описанием второстепенных деталей, которые имеют вспомогательное значение для конкретной задачи. Опустить их нельзя, так как без подробного описания последовательности преобразований становится неясным путь получения окончательных результатов. Все это создает превратное впечатление о сложности задач физико-химического моделирования с одновременным учетом уравнений действия и баланса масс.

В геохимии и петрологии метод подстановок использовался разными исследователями. Назовем некоторые работы. Г. Кеннеди [Kennedy, 1948] рассчитал состав газовой фазы, равновесной с расплавом базальта, содержащим окислы железа. Г. Хельгесон (1967) исследовал комплексобразование в гидротермальном флюиде. Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968) рассчитали компонентный состав модели морской воды и соленого озера, Р. М. Гаррелс (1962) широко использовал метод подстановок для изучения разнообразных моделей равновесия карбонатов. В. К. Каржавин и В. П. Вендилло (1970) использовали метод подстановок для изучения простейших моделей равновесия углеводородных газов в магматическом процессе. Р. П. Рафальский (1973) методом подстановок произвел тщательную оценку состава некоторых гидротермальных систем. Его результаты являются отправными для дальнейшего изучения гидротермального минералообразования методами физико-химического моделирования на ЭВМ.

В 1946—1947 гг. С. Бринкли [Brinkley, 1946, 1947] разработал универсальную аналитическую процедуру, которая сводит постановку и численное решение задач химической термодинамики с учетом уравнений действия и баланса масс к регламентированному выполнению определенной последовательности стандартных операций. Это достигнуто тем, что все компоненты системы (species) подразделены на зависимые (constituents) и независимые — собственно компоненты (components). Важно то, что сама процедура разделения компонентов у Бринкли также формализована. Благодаря этому ему полностью удалось решить сложную задачу аналитического построения исходной системы стехиометрических уравнений реакций независимо от конкретных особенностей физико-химической модели. Заслуга Бринкли огромна. Он впервые ввел и практически продемонстрировал принцип алгоритмического решения задач химической термодинамики, что является одним из основных условий эффективного применения ЭВМ в изучении сложных химических равновесий. Симптоматично, что работы Бринкли и по времени совпали с появлением первых коммерческих ЭВМ. В дальнейшем метод Бринкли был

усовершенствован и модифицирован [Бугаевский, Мухина, 1976; Круглов, Бугаевский, 1975, 1976; Круглов, 1976; Исследование химических равновесий, 1974; Рождественский и др., 1975; Рождественский, Олевинский, 1975; Термодинамические и теплофизические свойства..., 1971; Krieger, White, 1948; Kandiner, Brinkley, 1950; Boll, 1960; Zeleznik, Gordon, 1968]. Однако основной принцип построения системы уравнений, сформулированный Бринкли, остался без изменения¹⁾. К сожалению, мы не можем привести ни одного примера использования метода Бринкли для решения задач геохимии и петрологии.

В отличие от метода подстановок метод Бринкли дает общий аналитический прием построения и численного решения различных задач физико-химического моделирования, т. е. он является универсальным. Однако практическое использование метода Бринкли для расчета сложных химических равновесий больших систем связано с определенными затруднениями, которые по своему характеру совпадают с недостатками метода подстановок, рассмотренных выше.

Во-первых, в методе Бринкли приходится иметь дело со стехиометрическими уравнениями реакций. В сложных системах число реакций может быть большим и даже формальная процедура их составления представляет значительную работу. Во-вторых, метод Бринкли плохо приспособлен для изучения мульти-систем, когда из данного списка возможных фаз мы не знаем точно, какие именно фазы и в каких количествах будут находиться в равновесии. В принципе метод Бринкли путем дополнительных усложнений можно приспособить для изучения химических равновесий, когда априори равновесный фазовый состав не известен (Boll, 1960). Однако алгоритм расчета мульти-системы по методу Бринкли, работающий по принципу прямого перебора, оказывается малоэффективным и совершенно бесперспективным для применения в геохимии и петрологии. В-третьих, в методе Бринкли так же, как и в методе подстановок, невозможно в полной мере использовать дополнительную геохимическую информацию в виде различного рода ограничений на пределы изменения переменных в уравнениях действия и баланса масс или на пределы изменения исходных термодинамических констант. В-четвертых, теоретической основой метода Бринкли является критерий равновесия системы по равенству химических потенциалов компонентов. Этот критерий по сравнению с более общим критерием равновесия по минимуму свободной энергии недостаточно полный. Равенство химических потенциалов, как известно [Гиббс,

¹⁾ Здесь следует отметить, что оригинальный метод расчета моновариантных реакций путем разложения определителей, предложенный Д. С. Коржинским, также относится к числу аналитических алгоритмических процедур, которые при известном обобщении могут быть доведены до программной реализации.

1950, с. 107—109], в условиях равновесия точно выполняется лишь для действительных компонентов. Этот момент будет рассмотрен в дальнейшем изложении.

В 1958 г. В. Вайтом и другими [White e. a., 1958] была впервые показана практическая возможность численной минимизации свободной энергии для расчета химического равновесия идеальной газовой смеси. В отличие от расчетной схемы Бринкли и ее модификаций в методе В. Вайта и других становится ненужной предварительная работа по составлению стехиометрических уравнений реакций, выбору среди них линейно-независимой базы и расчету констант равновесия. Такой подход в значительной степени упрощает расчет сложных химических равновесий.

Действительно, если поставлена задача расчета равновесного состава многокомпонентной системы, то метод минимизации, полностью соответствуя гиббсовскому критерию равновесия, быстрее приводит к цели. Зная исходный состав системы, мы, решая экстремальную задачу, непосредственно получаем конечный результат, не задавая себе неуместных с точки зрения классической термодинамики вопросов о том, каким путем достигнуто состояние равновесия, поскольку невозможно ответить на эти вопросы без привлечения кинетических данных. Составление стехиометрических уравнений реакций и выбор среди них линейно-независимой базы [Лузанов, 1966; Kandiner, Brinkley, 1950; Zeleznik, Gordon, 1968] в данном случае является совершенно ненужной работой. Поэтому понятен тот большой резонанс, который вызвала статья В. Вайта и других среди физикохимиков, работающих в области теории и практики расчетов сложных химических равновесий [Dantzig, Dehaven, 1962; Dorn, 1960; Heald, Naughton, 1962; Naphtali, 1959, 1961; Raju, Krishnaswami, 1965].

Метод минимизации был обобщен на многофазовые гетерогенные системы [Boynnton, 1960; Shapiro, Shapley, 1965; Shimazu, 1967; Zeleznik, Gordon, 1968] и распространен на изучение химических равновесий при разнообразном выборе пар независимых параметров состояния системы [Zeleznik, Gordon, 1968]. Была доказана эквивалентность формулировки задач химического равновесия методом минимизации и методом Бринкли [Zeleznik, Gordon, 1968] для систем, в которых число фаз не превышает числа независимых компонентов системы.

Более полное представление о существующих методах численного решения задач химического равновесия, в том числе методами минимизации, можно получить, обратившись к специальным работам [Термодинамические и теплофизические свойства..., 1971; Исследование химических равновесий, 1974; Волков, Рузайкин, 1974; Zeleznik, Gordon, 1968].

В науках о Земле метод минимизации был впервые применен Е. Ф. Хильдом и Дж. Найфтоном [Heald, Naughton, 1962] для расчета химического равновесия в гомогенных смесях вулканических газов. Аналогичная работа была сделана В. П. Волковым

и Г. И. Рузайкиным (1971, 1974). И. Шимазу [Shimazy, 1967] использовал метод минимизации для расчета различных вариантов первичного состава планетных образований Солнечной системы. Во всех этих приложениях использовалась лишь вычислительная процедура наискорейшего спуска, первоначально предложенная В. Вайтом и другими [White e. a., 1958] для расчета равновесного состава гомогенной газовой фазы и обобщенная затем на гетерогенные системы Ф. Байтоном [Boynnton, 1960]. И. Шимазу при этом использовал модификацию наискорейшего спуска, предложенную Г. 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. Собственно, такая задача даже не ставилась.

Это обстоятельство, несомненно, помешало распространению метода минимизации в физико-химическом моделировании природных процессов минералообразования на ЭВМ, поскольку постановка задач расчета химических равновесий, сделанная первоначально физикохимиками, работающими в области прикладной химии, преследовала вполне определенные цели — найти более совершенный метод расчета химических равновесий в газовых смесях и плазме. С геохимической и петрологической точек зрения эта цель представляется весьма ограниченной. Специфика природного минералообразования, как это показано в основополагающих работах Д. С. Коржинского, неизбежно накладывает специфические и далеко не тривиальные особенности на химическую термодинамику, 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 математического программирования к весьма широкому классу задач физико-химического моделирования на ЭВМ, решаемых в геохимии и петрологии [Карпов, Трошина, 1967; Карпов, 1968, 1971а, б, 1977; Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976]. Такой подход в принципе отличается от весьма ограниченного, чисто вычислительного подхода к методу минимизации свободной энергии, который сложился в химических приложениях. Мы рассматриваем физико-химические модели природного минералообразования в терминах теории математического 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. Важно при этом подчеркнуть, что эти задачи до сих пор нельзя было решить другими методами физико-химического анализа.

§ 3. О некоторых термодинамических понятиях и терминах

Прежде чем приступить к математической и термодинамической постановке задач физико-химического моделирования в мультисистемах различного типа, сделаем ряд необходимых определений и затем введем систему основных обозначений (§ 4), которой будем придерживаться в дальнейшем изложении. Остальные обозначения и определения будут вводиться по мере необходимости.

Под термодинамической мультисистемой 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 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 является 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 обычном, традиционном изложении 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) специально подчеркивает, что при рассмотрении условий равновесия гетерогенных систем следует принимать во внимание не только те вещества, которые образуют равновесный ансамбль, но и те, возможность которых присутствовать в условиях равновесия предполагается. Но, повторяем, при построении термодинамических моделей эта априори задаваемая совокупность веществ не рассматривалась в виде специального математического объекта термодинамической модели. Между тем 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 геохимик располагает химическим анализом порового раствора, контактирующего с мусковитом, то вследствие принципа частичного равновесия [Barton e. a., 1963; Helgeson, 1967b; Fritz, Tardy, 1974] поровый раствор может быть сбалансирован 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 в мегасистемах (совокупностях минеральных систем) значения химических потенциалов компонентов в каждой отдельной системе могут быть вычислены только 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 заданными ограничениями, а термодинамическая модель, в которой данному химическому составу по независимым компонентам (или конечному ограниченному множеству химических составов) ставится в соответствие конечное ограниченное 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.

Понятно, что выбор потенциальной совокупности веществ системы не произволен, а обусловлен прежде всего 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 имеет весь комплекс геологической информации о модели, уровень наших 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 те ограничивающие усло-

в и я, которые включаются в исходные данные задачи физико-химического моделирования. Мы задаем химический состав системы и список тех 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 и 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 будет определяться их химическими потенциалами, соотношениями мольных количеств инертных компонентов и потенциальной совокупностью фаз изучаемой системы.

Ограничивающие условия могут включать не только собственно уравнения баланса масс, но и другие наложенные условия. Структура ограничивающих условий может быть разнообразной и достаточно сложной, как, например, в термодинамической модели стационарных мегасистем.

В задачах физико-химического моделирования ограничивающие условия могут задаваться не только в виде равенств. Геохимически интересные постановки возможны для моделей, у которых система уравнений баланса масс состоит из смешанных ограничений в виде равенств и неравенств. Из сказанного ясно, что в термин «система» (само собой разумеется, что речь идет не о системах уравнений или системе обозначений) мы вкладываем более общее содержание, которому отвечает понятие «мульти-система». Будем использовать оба термина как эквивалентные выражения одного и того же понятия.

Расширенная трактовка системы вносит новые элементы в общую теорию физико-химического моделирования, развиваемую нами на основе теории математического программирования. В этом отношении наша постановка носит наиболее общий характер и включает в себя частные постановки, сформулированные физикохимиками применительно к запросам химической технологии, где изучаются обычные системы, в которых фазовый равновесный состав определен заранее. Не следует также забывать, что мы рассматриваем такие системы, в которых не учитываются гравитационные, электрические и магнитные поля, а также силы, связанные с поверхностными явлениями и анизотропностью распределения напряжений в кристаллах.

Далее уточним значение употребляемых нами понятий «компонент системы» и «стехиометрическая единица». Под словом «компонент» мы понимаем вещество определенного химического состава. Компонент в таком понимании не соответствует

термодинамическому термину «независимый компонент» в определении Гиббса. В тех случаях, когда понадобится гиббсовское определение компонента, мы всегда во избежание недоразумений будем употреблять термин «независимый компонент».

Выбор априори задаваемой совокупности компонентов обусловлен как уровнем наших 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 мы 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 $500-1200^\circ$ и $1-10$ кбар общего давления в качестве потенциальной совокупности рассматривают множество на 47 компонентов, включая твердую фазу — графит. Расчет выполнялся методом минимизации свободной энергии. Его результаты показали, что из 47 компонентов системы только семь находятся во флюиде в геохимически значимых количествах. Это H_2 , H_2O , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 . Остальные компоненты газового флюида присутствуют в геохимически пренебрежимо малых количествах. Точность расчета практически будет 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, полиморфные модификации Al_2SiO_5 являются тремя различными компонентами и в то же время рассматриваются как три различные однокомпонентные фазы. Также следует помнить, что стехиометрически одинаковые компоненты, находящиеся в разных фазах, относятся к разным компонентам. Если фаза имеет постоянный состав, то она представлена в системе одним компонентом, т. е. является однокомпонентной фазой.

Стехиометрические единицы представляют наименьшее число тех стехиометрических составляющих, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фаз системы путем их линейной комбинации с положительными коэффициентами. Другими словами, стехиометрические единицы представляют стехиометрический базис для всех компонентов и фаз системы.

Стехиометрическими единицами могут быть элементы, окислы или более сложные стехиометрические ингредиенты. Таким образом, стехиометрические единицы являются независимыми компонентами в определении Дж. Гиббса (1950). Поэтому мы будем использовать эти два термина в качестве взаимозаменяемых эквивалентных выражений.

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 является обязательным. Все полученные нами результаты не зависят от его выполнения.

Каких-либо затруднений при выборе стехиометрических единиц не возникает. Так, при изучении горных пород в качестве стехиометрических единиц следует взять окислы, если предполагается, что в системе исключается образование самородных элементов или бескислородных газов. Условие электронейтральности системы, если оно учитывается при изучении моделей, не вносит дополнительных трудностей. Считая электрон за отдельную стехиометрическую единицу, при составлении уравнений баланса масс приписываем каждому компоненту число, соответствующее его заряду. При этом требование неотрицательности коэффициентов линейного разложения нарушается, но нет необходимости составления стехиометрических уравнений реакций.

Во многих моделях отдельные стехиометрические единицы стехиометрически совпадают с некоторыми компонентами или однокомпонентными фазами системы. Например, в горных породах SiO_2 представляет отдельную однокомпонентную фазу — кварц и в то же время является 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 компонентов, введенных Дж. Гиббсом. К сожалению, в геохимии и петрологии это весьма важное положение термодинамики Гиббса часто упускается из виду, что в ряде случаев может привести к неточностям при термодинамическом анализе процессов природного минералообразования.

По Гиббсу действительный компонент — это 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 уже не можем требовать в данном случае равенства его химического потенциала во всех фазах системы. Можно только утверждать, что возможный компонент сосредоточивается в тех фазах системы, где его химический потенциал становится минимальным. Этот принципиальный момент гиббсовской трактовки понятия «компонент» недавно был подчеркнут К. А. Путиловым, 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 бы в весьма малом количестве и во всех остальных изолированных фазах системы.

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 являются 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].

§ 4. Система теоретико-множественной интерпретации физико-химических моделей природных мультисистем

Вводимой ниже системой обозначений и определений задается структура мультисистемы относительно ее фазового и компонентного состава. Как будет показано в § 5 настоящей главы, в математическом представлении физико-химических моделей должны обязательно отражаться те особенности ее фазового и компонент-

ного состава, которые непосредственно влияют на аналитический вид уравнений и неравенств, характеризующих условия минимума свободной энергии мультисистем с учетом конечной точности ЭВМ. Кроме того, переход от систем к мультисистемам приводит к необходимости «удержания» в обозначениях всего списка изначально заданных фаз и зависимых компонентов мультисистемы независимо от того, присутствуют они в равновесном составе или нет. Поэтому фазы и зависимые компоненты разбиваются на две группы обозначений. В одну группу включаются фазы и зависимые компоненты, мольные количества которых равны нулю или меньше какого-либо наперед заданного положительного числа ε , близкого к нулю, в другую — фазы и зависимые компоненты, мольные количества которых больше нуля или числа ε .

Система теоретико-множественной интерпретации вначале формально задается списком основных обозначений и определений, а уже затем следуют пояснения. Знакомство со списком необходимо начать именно с пояснений, иначе ничего не будет понятно. Удобство списка в его компактности и наглядности. Не следует стремиться к тому, чтобы сразу запомнить весь список. По мере чтения дальнейшего текста обозначения и определения будут запоминаться сами собой, без каких-либо усилий. В первом чтении главное — понять общий принцип построения системы теоретико-множественной интерпретации и ее функциональное значение. В целях ориентировки достаточно запомнить, что Φ — это множество фаз мультисистемы, L — множество зависимых компонентов, а l_α — подмножество зависимых компонентов в фазе α . Имея под рукой список, в который сведены все основные обозначения и определения, нетрудно уточнить или расшифровать смысл и значение вновь встретившихся символов.

Итак, будем рассматривать 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 число элементов в конечном множестве Z , так $n(L) = m$. Заметим, что $\sum_{\alpha} n(l_\alpha) \leq n(L)$. Потребуются следующие основные определения и обозначения:

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

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:

$$\begin{aligned}
 S_0 &= \{j/j \in l_\alpha; n_0(l_\alpha) > 1; n(l_\alpha) = 0; \alpha \in \Phi\}; \\
 I_0 &= \{j/j \in l_\alpha; n_0(l_\alpha) = 1; n(l_\alpha) = 0; \alpha \in \Phi\}; \\
 & x \geq 0, \text{ если } x_j \geq 0 \text{ для всех } j; \\
 & x \geq 0, \text{ если } x \geq 0 \text{ и } x \neq 0; \\
 & x > 0, \text{ если } x_j > 0 \text{ для всех } j.
 \end{aligned}$$

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

Поясним физико-химическое содержание обозначений. Φ — множество из $n(\Phi)$ фаз системы. L — множество из $n(L)$ компонентов мультисистемы. x_j — количество молей компонента j в мультисистеме. X_α — общее число молей компонентов в фазе α .

Следует отметить, во избежание недоразумений, что вводимые множества и подмножества — это не множества и подмножества компонентов и фаз. По определению, это множества и подмножества индексов, характеризующие те или иные компоненты и фазы мультисистемы. Таким образом, мы просто сокращаем выражение. Вместо правильного «множество индексов, характеризующих константы...», пишем «множество компонентов...».

$S1$ — подмножество тех компонентов мультисистемы, мольные количества которых превышают число ε . В теоретических выкладках всегда будем считать, что $\varepsilon \equiv 0$. 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 мультисистемы, 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 тех компонентов мультисистемы, которые принадлежат фазам, состоящим из одного компонента, т. е. являются однокомпонентными фазами. L_S — подмножество компонентов мультисистемы, 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 мультисистемы на множества ограниченный в дифференциальной форме.

Физико-химическое содержание остальных обозначений можно уяснить из их определений. Например, из определения подмно-

l_1	l_2	l_3	l_4	l_5	Подмножества множества L
□ □	▨ ▨ □	▨ ▨	▨	□	$L = U_{\alpha} l_{\alpha}$
	▨ ▨	▨ ▨	▨		S_1
	▨ ▨ □	▨ ▨			S_2
	▨ ▨	▨ ▨			$S = S_1 \cap S_2$
		□			$S_3 = S_2 \setminus S$
□ □	▨ ▨	▨ ▨	▨	□	$L_S = L \setminus S_3$
			▨		I
	▨ ▨	▨ ▨	▨		$J = S \cup I = S_1$

□ $x_j \leq \varepsilon$ ▨ $x_j > \varepsilon$

Рис. 3. Схема образования основных подмножеств множества L .

жества S и I очевидно, что они не принадлежат фазам Φ , для которых $n(l_{\alpha}) = 0$. Обозначений, приведенных на рис. 3, 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.

Очень важно уяснить различие между определениями Φ_s и Φ , S и S_0 , I и I_0 . Возьмем, к примеру, Φ_s и Φ_{s_0} . $\Phi_s = \{\alpha / \alpha \in \Phi, n(l_{\alpha}) > 1\}$ — множество тех фаз мультисистемы, которые являются фазами-растворами, т. е. фазами, содержащими не менее двух независимых компонентов. Существенно при этом, что Φ_s характеризует состав мультисистемы в данном этапе вычислительного процесса, т. е. Φ_s — текущее обозначение. Его структура зависит от того, в какой стадии процесса минимизации свободной энергии рассматривается мультисистема. На текущий характер обозначений указывает переменная величина $n(l_{\alpha})$, которая зависит по определению от мольных количеств независимых компонентов в фазе. Если $X_{\alpha} \leq \varepsilon$, то $n(l_{\alpha}) = 0$. $\Phi_{s_0} =$

$= \{\alpha/\alpha \in \Phi, n_0(l_\alpha) > 1\}$ — множество тех фаз мультисистемы, которые являются фазами-растворами, т. е. содержат не менее двух зависимых компонентов. Но в отличие от Φ_s это определение относится к изначально заданной структуре мультисистемы и в процессе минимизации свободной энергии остается неизменным. На постоянство Φ_{S_0} указывает величина $n_0(l_\alpha)$, которая по определению не зависит от X_α .

Все сказанное о Φ_s и Φ_{S_0} с равным основанием приложимо и к парам множеств S и S_0 , I и I_0 . Но не следует отождествлять эти пары с множествами Φ и Φ_0 . По определению Φ — множество всех фаз мультисистемы, включая фазы, у которых $X_\alpha \geq 0$; Φ_0 — множество тех фаз, у которых $X_\alpha < \epsilon$. Текущее множество фаз мультисистемы, у которых $X_\alpha \geq \epsilon$, задается по определению множеством Φ_J .

Разграничение множеств зависимых компонентов и фаз мультисистем на первоначально заданные и изменяющиеся в процессе вычислительных операций позволяет символически включать в описание алгоритмов указание на то, какие именно зависимые компоненты и фазы подразумеваются: весь ли список зависимых компонентов и фаз, потенциально возможных в равновесных условиях, или только те зависимые компоненты и фазы, мольные количества которых больше числа ϵ на данном этапе (итерации) вычислительного процесса.

В программных реализациях 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 проводить их специальное выделение путем введения дополнительных подмножеств. Это очень важный момент. Видимо, возможные неудачи при попытках расчета химических равновесий в водных растворах методом минимизации свободной энергии могут объясняться недостаточно четкими представлениями об неэквивалентности стандартов состояния компонентов водного раствора, твердых фаз и газов.

Чтобы выделить водную фазу из твердых и газообразных, введем подмножество всех компонентов водного раствора, включая саму воду: S_w . Но этого определения еще недостаточно, так как в водном растворе следует разделить воду, являющуюся растворителем, и все другие содержащиеся в ней компоненты. В данном случае мы имеем дело с несимметричной системой сравнения [Пригожин, Дефэй, 1966]. Поэтому в программных реализациях алгоритмов выделяем в подмножестве S_w индекс j_w , принадлежащий компоненту H_2O , и подмножество $S_w^0 = S_w \setminus j_w$, характеризующее 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 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 оригинальная система обозначений дает возможность гибкого алгоритмического описания гетерогенных мультисистем без привлечения громоздких выражений с двойным знаком суммирования, как, например, у Р. Болла [Boll, 1960], Н. Шапиро и Л. Шепли [Shapiro, Shapley, 1965], Я. Шимазу [Shimazu, 1967]. Эта система 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 оказываются равными 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.

§ 5. Необходимые и достаточные условия равновесия в закрытых мультисистемах как условия Куна — Таккера задачи выпуклого программирования

Рассмотрим изобарно-изотермические условия. Мультисистема будет находиться в равновесии, когда ее функция свободной энергии (потенциал Гиббса) принимает минимальное значение. Пусть $G(x) = G/RT$, где G — эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала Гиббса; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в К. Запишем $G(x)$ в явном аналитическом виде в векторной форме ²⁾

²⁾ Уравнение 5.1 в обычной записи выглядело бы следующим образом:

$$G(x) = \sum_j \frac{g_j x_j}{RT} + \sum_j x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} + \sum_\nu x_\nu \ln \gamma_\nu; j \in I_\alpha; \alpha \in \Phi.$$

Наглядно видно преимущество компактной векторной записи.

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln(x/X) + x' \ln \gamma. \quad (5.1)$$

Здесь ³⁾ $g' \equiv g_j (j \in L)$ — вектор (штрих обозначает операцию 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; $\gamma' \equiv \gamma_j (j \in L)$; $x' \equiv x_j (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi)$; $X' \equiv X_\alpha (\alpha \in \Phi)$; $X_\alpha = \sum_j x_j, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_{s_0}$ — условие нормировки, которым задается структура мультисистемы относительно ее фазового и компонентного состава.

Действительные значения g_j нам не известны и не могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически. В практических расчетах мы используем эмпирические функции, заменяющие значения g_j и не влияющие на конечный результат вычислений методами математического программирования. Допустим, что замена g_j на эмпирические термодинамические функции является эквивалентной в том смысле, что решение задач физико-химического моделирования, полученное с помощью эмпирических функций, будет таким же, если используются действительные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов — g_j (подробно вопрос о функции g_j рассмотрен в § 9).

Из физических соображений молярные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами

$$x \geq 0 \quad (5.2)$$

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

$$x \geq \varepsilon. \quad (5.2a)$$

Таким образом, условие (5.2) исключает возможность $x \geq 0$. Поясним: $x \geq 0$ означает, что допускается возможность появления вектора, все компоненты которого равны нулю. 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 или двусторонние ограничения:

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

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

³⁾ Здесь и везде далее запись $g' \equiv g_j (j \in L)$ будет эквивалентна записи $g' = (g_1, g_2, \dots, g_{(nL)})$.

Учитывая погрешности в исходных термодинамических данных, можно наложить двусторонние ограничения также на все или часть компонентов вектора g_T :

$$(\underline{g}_T)_j \leq (g_T)_j (j \in D5); (g_T)_j \leq (\bar{g}_T)_j (j \in D6); (D5 \cup D6) \subseteq L; \\ D5 \cap D6 = D7 \text{ и если } D7 \neq \emptyset, \text{ то } (\underline{g}_T)_j \leq (g_T)_j \leq (\bar{g}_T)_j (j \in D7), \quad (5.4)$$

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 (см. § 8), запишем в виде

$$Ax = b, \quad (5.5)$$

где $A \equiv a_{ij}$ ($i = \overline{1, n}; j = \overline{1, m}$) — матрица коэффициентов, показывающих число молей стехиометрической единицы i в компоненте j ; $b' \equiv b_i$ ($i = \overline{1, n}$) — 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 (5.5) всегда совместна. Ранг A равен числу уравнений⁴⁾, т. е. равен числу n . В систему уравнений баланса масс можно включать дополнительные уравнения⁵⁾, например, если по условиям задачи требуется сохранение постоянства 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 компонентов. Так же как на векторы x и g_T , двусторонние ограничения могут быть наложены и на вектор b :

$$\underline{b} \leq b \leq \bar{b}. \quad (5.6)$$

Чтобы упростить постановку задачи минимизации изобарно-изотермического потенциала мультисистемы как задачи выпукло-

⁴⁾ При составлении программ 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 ($< \varepsilon$).

⁵⁾ Например, если требуется рассчитать равновесный состав точно на линии монотонного равновесия. Весьма распространенный и геохимически важный случай, когда необходимо вводить ограничение на объем — расчет равновесного состава газовой и жидкой фаз и их количества по линии насыщения H_2O .

го программирования, мы не выделяем условия нормировки $\sum_j x_j - X_\alpha = 0; j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi_{S_0}$, в отдельную систему функциональных линейных ограничений $G(x)$. Но при этом подразумевается, что условия нормировки задаются самой структурой функции $G(x)$ с соответствующей системой теоретико-множественных обозначений. Этот формальный прием не влияет на конечную цель нашей постановки — вывести систему линейных и нелинейных равенств и неравенств явного аналитического вида, которые дают исчерпывающую характеристику необходимых и достаточных условий минимума $G(x)$ на множестве ограничивающих условий в виде системы линейных уравнений баланса масс. Таким образом, удастся избежать излишней громоздкости в аналитических выкладках. Несколько более длинным путем, но к той же системе равенств и неравенств мы бы пришли, выделив условия нормировки в отдельную систему линейных уравнений — ограничений в виде множества M_2 , определение которого дано в § 12.

Отметим важнейшее свойство функции $G(x)$ — свойство, на котором собственно строится весь вывод необходимых и достаточных условий равновесия мультисистемы с их явным аналитическим представлением в виде системы равенств и неравенств как дифференциальных условий Куна — Таккера задачи выпуклого программирования.

Функция $G(x)$ выпукла в области ее определения, а именно: $x \in M_1 \cap M_2 = M$ и если $x_j = 0$, то и $X_\alpha = 0, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_{S_0}$, т. е. $j \in L_s$. Доказательство, которое мы здесь опускаем, можно получить (см. [Даффин и др., 1972, с. 134—135]) прямым дифференцированием $G(x)$ по x и рассмотрением свойств квадратичной формы, матрицей которой является гессиан функции $G(x)$.

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

Существуют необходимые и достаточные условия для того, чтобы некоторая точка \hat{x} представляла собой решение задачи минимизации выпуклой функции (5.1) при ограничениях (5.2) и (5.5). В теории выпуклого программирования эти условия дает теорема Куна — Таккера, представляющая обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при наличии ограничивающих условий, в том числе на случай, когда последние содержат не только равенства, но и неравенства. Критерии, которые дает теорема Куна — Таккера, выражаются через обобщенную функцию Лагранжа:

$$\Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax); \quad (5.7)$$

здесь $u' \equiv u_i (i = \overline{1, n})$ — вектор множителей Лагранжа; $x' = = x_j (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi)$. В предположении выпуклости $G(x)$ будет иметь место следующая теорема.

Теорема Куна — Таккера. Вектор x тогда и только тогда представляет собой оптимальное решение задачи минимизации выпуклой функции (5.1) при ограничениях (5.2) и (5.5), когда существует вектор \hat{u} такой, что

$$\hat{x} \geq 0, \hat{u} \text{ — произвольного знака}; \quad (5.8)$$

$$\Phi(\hat{x}, u) = \Phi(\hat{x}, \hat{u}) \leq \Phi(x, \hat{u}), \quad (5.9)$$

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 седловую точку (точнее, вырожденную седловую точку) для $\Phi(x, u)$.

Доказательство теоремы состоит в очевидной перефразировке и распространении результатов, полученных Х. Удзавой [Эрроу и др., 1962] и конкретизированных затем Дж. Хедли (1967). Детали, относящиеся к технике доказательств, 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 теории является, по существу, математическим следствием свойства выпуклости функции $G(x)$, которое, в свою очередь, — непосредственное следствие второго закона термодинамики.

Недифференциальная форма теоремы Куна — Таккера носит общий характер. Она представляет собой руководящий принцип, 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 ценой введения дополнительных ограничений на свойства функции $G(x)$ и $f_i = b_i - \sum_j a_{ij}x_j$. Так, если наложить требование их дифференцируемости по x_j [Карлин, 1964], то общие условия Куна — Таккера можно конкретизировать дифференциальной формулировкой, которая позволяет в более детальном виде выразить систему необходимых и достаточных условий задачи нахождения минимума $G(x)$ на множестве ограничений (5.2) и (5.5).

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 $j \in S3$, т. е. за исключением $x_j = 0$ при $X_\alpha \neq 0$ для $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_s$. Ввиду важности последнего замечания для всего последующего изложения, остановимся на нем несколько подробнее. Если $\gamma = \text{const}$ для всех

$x \in M1$, где $M1 = \{x/x \in Q; Ax = b\}$, то можно записать:

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

и

$$G(x) \approx c'x + x' \ln(x/X). \quad (5.10)$$

Непосредственное взятие частных производных $G(x)$ по x_j для явного выражения (5.10) дает

$$v = \frac{\partial G(x)}{\partial x} = c + \ln(x/X), \quad (5.11)$$

где $v \equiv v_j (j \in L)$ — вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом зависимого компонента j . Из выражения (5.11) следует очевидное: $v_j = -\infty$, если $x_j = 0$ и $X \neq 0$, т. е. для $x_j (j \in S3)$. Во всех других подмножествах индекса $j: v_j = c_j$ при $x_j = 0$, что можно проверить простой подстановкой.

Сделаем проверку. 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 $x_j/X_\alpha = 0/0$ представляет неопределенность, которую можно раскрыть по правилу Лопиталья. Обозначим $x_j = f(x_j)$ и $X_\alpha = g(x_j)$, (здесь, естественно, подразумевается, что $g(x_j) = x_j + \text{const} = \sum_k x_k, k \in (l_\alpha \setminus j)$);

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

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 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 $x_j = 0$

$$v_j x_j = 0, \quad j \in L, \quad (5.12)$$

так как $x_j \ln x_j = 0$ при $x_j = 0, j \in L$.

С учетом отмеченных выше осложнений, возникающих в связи с особенностями частных производных $G(x)$ по x_j , дифференциальные условия Куна — Таккера для седловой точки, эквивалентные условиям (5.8) и (5.9) будут иметь вид $\Phi(x, u)$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right)_{\hat{x}, \hat{u}} \geq 0, \quad j \in L; \quad \hat{x} \equiv \hat{x}_j (j \in L); \quad \hat{u} \equiv \hat{u}_i (i = \overline{1, n}); \quad (5.13)$$

$$\hat{x}_j \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right)_{\hat{x}, \hat{u}} = 0, \quad j \in L; \quad \hat{x} \equiv \hat{x}_j (j \in L); \quad \hat{u} \equiv \hat{u}_i (i = \overline{1, n}); \quad (5.14)$$

$$\hat{x}_j \geq 0, \quad j \in L; \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_i} \right)_{\hat{x}, \hat{u}} = 0, \quad i = \overline{1, n}; \quad (5.16)$$

$$\hat{u}_i (i = \overline{1, n}) \text{ — произвольного знака.} \quad (5.17)$$

В такой формулировке дифференциальных условий Куна — Таккера мы обходим трудности, возникающие в связи с особенностями частных производных $G(x)$ по x_j при $j \in S_3$.

Сделаем небольшой комментарий к выводу условий минимума функции изобарно-изотермического потенциала на множестве ограничений, задаваемых системой уравнений баланса масс. Это замечание поможет понять значение тех деталей, которые связаны 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 (см. § 4). Количество x_j при этом может быть как угодно малым. Таким образом, с самого начала вывода условий минимума $G(x)$ можно было бы исключить третью возможность, предусмотренную подмножеством S_3 :

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

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_1 (это обозначение уже было введено выше, но для ясности повторим его определение еще раз):

$$M_1 = \{x/x \in E^m; Ax = b; x \geq 0\}.$$

Множество точек минимума изобарно-изотермического потенциала на M_1 обозначим D (ниже определение этого подмножества будет дано еще раз):

$$D = \{x/x \in M_1; G(x) \leq G(y) \text{ для всех } y \in M_1\}.$$

Н. З. Шапиро и Л. С. Шепли [Shapiro, Shapley, 1965] доказали следующее очень важное утверждение (теорема 9.8 цит. работы). Пусть $x \in D$. Предположим, что для некоторых j и α $x_j = 0$ ($j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_{S_0}^{(6)}$), но $X_\alpha \neq 0$. Тогда для всех y_j ($j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_{S_0}$) 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, входящей в равновесный парагенезис системы, то он должен отсутствовать в этой же фазе и в других неравновесных составах системы. Иначе говоря, он должен быть исключен из рассматриваемой потенциальной совокупности компонентов.

⁶⁾ $\Phi_{S_0} = \{\alpha/\alpha \in \Phi; n_\alpha(l_\alpha) > 1\}$.

Это утверждение можно подкрепить одним простым соображением. Если $S3 \neq \emptyset$, тогда для каждого $j \in S3$ возможно получить $v_j = c_j + \ln(0/X_\alpha) = -\infty$, поскольку $0/X_\alpha = 0$ и $\ln 0 = -\infty$. Но, с другой стороны, 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 ($j \in S3$) не может принимать значение $-\infty$.

В практической ситуации, при расчетах на ЭВМ x_j не может быть представлен числом, меньшим «машинного нуля». Число ϵ , равное, например, 10^{-19} (наименьшему положительному числу, представляемому на ЭВМ), ограничивает возможность делать x_j «как угодно малым» в натуральном масштабе. Поэтому приходится считаться с особенностью ЭВМ и сохранять в системе обозначений подмножество $S3$, которое имеет большое значение при построении алгоритмов и машинных программ. В одних случаях без ущерба для точности и сходимости вычислений просто исключать значения $x_j < \epsilon$, в других приходится считаться с тем обстоятельством, что величина v для $x_j < \epsilon$ может иметь существенное влияние на вычислительную процедуру. В таких случаях должны быть предусмотрены операции расчета текущих значений v_j при $x_j < \epsilon$ и в логарифмическом масштабе — значений x_j .

Сформулированные выше условия оптимальности $G(x)$ с ограничениями (5.2) и (5.5) позволяют дать явную аналитическую характеристику решений задачи минимизации $G(x)$ на множестве $M1$ через обобщенную функцию Лагранжа.

Обозначим

$$\partial\Phi/\partial x = w. \quad (5.18)$$

Если положить $G(x) = x'v$, то

$$w = c + \ln(x/X) - A'u. \quad (5.19)$$

Тогда условия Куна — Таккера для задач минимизации $G(x)$ на множестве $M1$ будут иметь вид:

Задача 1 $\min \{G(x)/x \in M1\}$:

- 1) $Ax = b$ согласно (5.16);
- 2) $w = c + \ln(x/X) - A'u$ согласно (5.2), (5.18) и (5.19);
- 3) $w \geq 0$ для $w = w_j$ ($j \in L_s$) согласно (5.13);
- 4) $x \geq 0$, $x'w = 0$ согласно (5.13) и (5.14).

В целом, как видим, дифференциальные условия Куна — Таккера есть не что иное, как явная аналитическая запись в виде систем линейных и нелинейных равенств и неравенств утверждения о том, что выпуклая функция $G(x)$ принимает минимальное значение на выпуклом множестве $M1$.

Качественный смысл условий 1—4 сводится к тому, что допускаемый вектор \hat{x} является решением задачи (5.1) в том и

только в том случае, если совместно с вектором $\hat{x} \geq 0$ существует вектор $\hat{W} \geq 0$ ($\hat{W} = w_j, j \in L_S$) и \hat{u} — произвольного знака такие, что $(\hat{x}, \hat{u}, \hat{w})$ является решением задачи (5.1).

Принципиально важным, с точки зрения критерия химического равновесия мультисистемы, является условие 4 — условие ортогональности, или так называемое условие дополняющей жесткости $x'w = 0$. Из него следует, что если $x_j > 0$, то $w_j = 0, j \in L_S$, но если $w_j > 0$, то $x_j = 0, j \in L_S$. Пусть

$$w_j = c_j + \ln(x_j/X_\alpha) - \sum_i a_{ij} u_i, \quad i = 1, \dots, n; \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{S_0},$$

$$w_j = c_j - \sum_i a_{ij} u_i, \quad i = 1, \dots, n; \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{I_0},$$

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

Преобразуем $w_j, j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi_{S_0}$, применив операцию потенцирования и меняя знак на противоположный:

$$f_j = \exp\left(-c_j + \sum_j a_{ij} u_i\right) - \frac{x_j}{X_\alpha} \leq 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad j \in l_\alpha; \quad \alpha \in \Phi_{S_0}.$$

Суммируя по j , получим

$$\sum_j f_j = \sum_j \left[\exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) \right] - 1 \leq 0.$$

Обозначим

$$f_\alpha = \begin{cases} \sum_j f_j, & j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{S_0}, \\ -w_j, & j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{I_0}. \end{cases}$$

Тогда из условия ортогональности $w'x = 0$ для $w_j > 0$ следует: если $f_\alpha < 0$, то $X_\alpha = 0$, поскольку $X_\alpha = 0$, когда $x_j = 0$ по определению. По величине f_α устанавливается, входит ли данная фаза α в равновесный состав или нет.

Этот критерий используется в алгоритме «Селектор» (см. гл. II, § 4), с помощью которого строится процедура численной минимизации $G(x)$. После каждого цикла минимизации системы алгоритмами «Наискорейший спуск» и «Вайт» производится проверка условия равновесия всей мультисистемы. Если $f_\alpha \leq 0$ для всех $\alpha \in \Phi$, то задача минимизации свободной энергии мультисистемы решена. Если же для некоторых фаз $f_\alpha > 0$, то эти фазы включаются в начальное приближение (с выполнением дополнительного условия $n(\Phi_r) \leq n$) и цикл минимизации повторяется. Он продолжается до тех пор, пока не будет получено $f_\alpha \leq 0$ для всех $\alpha \in \Phi$.

Условия 1—4 образуют систему линейных и нелинейных уравнений, на основе которых в гл. II строится вычислительная

процедура поиска минимума $G(x)$. Преобразуем условие 2 с учетом условия ортогональности 4 задачи 1 к виду

$$x_j = X_\alpha \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right), (j \in L_s; \alpha \in \Phi; i = \overline{1, n}). \quad (5.20)$$

Подставляя (5.20) в $Ax = b$, получим

$$X_\alpha \sum_j a_{ij} \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) = b_i, (j \in L_s; \alpha \in \Phi; i = \overline{1, n}). \quad (5.21)$$

Добавим к (5.21) условия нормировки

$$X_\alpha = \sum_j x_j, (j \in l_\alpha; \alpha \in \Phi_{S_0}) \quad (5.22)$$

и, таким образом, сформируем систему уравнений (5.20а—5.22а), необходимых для построения вычислительных процедур решения задачи 1:

$$x_j = X_\alpha \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right), (j \in L_s; \alpha \in \Phi; i = \overline{1, n}); \quad (5.20a)$$

$$X_\alpha \sum_j a_{ij} \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} u_i\right) = b_i, (j \in J; \alpha \in \Phi_J; i = \overline{1, n}); \quad (5.21a)$$

$$X_\alpha = \sum_j x_j, (j \in J; \alpha \in \Phi_J). \quad (5.22a)$$

Множество $M1$, образованное условиями (5.2) и (5.5), является выпуклым многогранным множеством. Доказательство этого утверждения⁷⁾ можно найти у Д. Б. Юдина и Е. Г. Гольштейна (1964). Тогда решением задачи 1 будет множество точек D из $M1$, на котором функция (5.1) принимает минимальное значение. Или, точнее,

$$D = \{x/x \in M1; G(x) \leq G(y) \text{ для всех } y \in M1\}. \quad (5.23)$$

В зависимости от характера системы (5.5) $M1$ может быть ограниченным или неограниченным, но не пустым, что гарантируется совместностью системы (5.5). Случай неограниченного $M1$ представляет особый интерес и заслуживает специального рассмотрения. Чтобы исключить возможные осложнения, будем считать, что система условий (5.2) и (5.5) обеспечивает ограниченность $M1$, т. е. $M1$ является выпуклым многоугольником. Это допущение не повлияет на необходимые нам общие результаты.

Из выпуклости $G(x)$ и $M1$ следует, что D будет определять глобальный минимум. Таким образом, вектор решений \hat{x} характеризует устойчивое равновесие системы для выбранной совокуп-

⁷⁾ 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 равенства в $Ax = b$, всех или некоторых, заменить на \geq , \leq или $>$, $<$.

ности исходных данных. При этом если исключить маловероятные в практических расчетах особые случаи решений, термодинамически интерпретируемые как состояния безразличного равновесия [Пригожин, Дефэй, 1966], то множество D будет состоять не более чем из одной точки \hat{x} . Таким образом, решение задачи будет вполне однозначным.

Ответим еще на один вопрос: какое максимальное количество фаз возможно в решении задачи 1? Исходя из правила фаз Гиббса, $n(\Phi_j) \leq n$. Доказательство этого утверждения применительно к нашей постановке сделано Г. И. Лашкевич (1976).

§ 6. Термодинамические и геохимические следствия постановки задач физико-химического моделирования как задач выпуклого программирования на многограннике ограничений

Наш вывод о том, что задачи физико-химического моделирования природных процессов минералообразования являются задачами выпуклого программирования на выпуклом многограннике ограничений, позволяет сделать ряд качественных выводов, представляющих интерес в термодинамическом и геохимическом отношениях. Кроме того, эти выводы имеют непосредственное отношение к вопросам алгоритмического и программного обеспечения физико-химических моделей природного минералообразования. Приведем вначале основные утверждения, вытекающие непосредственно из свойств выпуклости функции $G(x)$ и задачи 1 как задачи выпуклого программирования на выпуклом многограннике.

Пусть $G(x)$ будет выпуклой функцией вектора $x' \equiv x'_j (j \in L_s)$, $x \in Q$. Таким образом, мы предполагаем, что $G(x)$ дифференцируема и частные производные ее $v_j (j \in L_s)$ непрерывны. Градиент функции $G(x)$ в точке x будем обозначать через $\nabla G(x)$, т. е. $\nabla G(x) = (v_1, \dots, v_{n(L_s)})$. Напомним, что для выпуклой функции $G(x)$ выполняется неравенство

$$G[(1-\lambda)x_1 + \lambda x_2] \leq (1-\lambda)G(x_1) + \lambda G(x_2),$$

где $x_1, x_2 \in Q$ и $0 < \lambda < 1$. $G(x)$ будет строго выпуклой, если $x_1 \neq x_2$ и в вышеприведенном выражении выполняется строгое неравенство.

Для дальнейшего изложения следует иметь в виду следующие утверждения.

1. Если $G(x)$ выпукла, то функция $G(\lambda) = G(x_1 + \lambda x_2)$ выпукла для произвольного вектора $x_1, x_2 \in Q$.

Термодинамически это утверждение можно интерпретировать следующим образом. В изобарно-изотермических условиях изменение $G(x)$ в пространстве Q происходит только по выпуклой

гиперповерхности. Этот вывод накладывает жесткие ограничивающие условия на характер изменения функции свободной энергии мультисистемы.

2. $G(\lambda'x^{(k)}) \leq \lambda'G(x^{(k)})$, где $\lambda' = (\lambda_1, \dots, \lambda_k)$, $\sum_k \lambda^{(k)} = 1$, $k = \overline{1, K}$. Это свойство понадобится при доказательстве теоремы 2 настоящего параграфа.

3. $G(x_1) - G(x_2) \geq [\nabla G(x_1)]'(x_2 - x_1)$ для любого вектора $x_1, x_2 \in Q$.

4. Если $G(x_2) < G(x_1)$, то $[\nabla G(x_1)]'(x_2 - x_1) < 0$.

5. $[\nabla G(x_1 + \lambda x_2)]'x_2$ — неубывающая функция λ при произвольных $x_1, x_2 \in Q$.

6. Если $[\nabla G(x_1)]'(x - x_1) \geq 0$ для всех $x \in Q$, то $G(x)$ достигает минимума в точке x_1 .

7. Всякий локальный минимум выпуклой функции на выпуклом множестве — глобальный минимум. Это утверждение уже использовалось нами при выводе условий равновесия в закрытой мультисистеме. Следствием этого утверждения является также вывод о том, что если абсолютный минимум достигается в двух различных точках, то он достигается в бесконечном числе точек. Термодинамически это означает, что мы попали на точку безразличного равновесия.

8. Множество точек D , в котором выпуклая функция $G(x)$ достигает своего минимума на выпуклом множестве M , выпукло.

9. Функция $G(x)$ на D постоянна.

10. $G(x)$ линейна на D . Из линейности $G(x)$ на D следует постоянство $\ln(x/X)$ для $x \in M$.

11. Строго выпуклая функция $G(x)$ достигает минимума только в одной точке выпуклого множества M .

Термодинамически это утверждение свидетельствует о том, что решение для строго выпуклой функции $G(x)$ на множестве M всегда устойчиво и однозначно. Доказательство этих утверждений можно найти, например, у Г. Зойтендейка (1963), Н. З. Шапиро и Л. С. Шепли [Shapiro, Shapley, 1965].

Докажем теперь одну весьма важную теорему. На ее основе можно получить конструктивный путь оценки области решений задачи 1 с двусторонними ограничениями на вектор c , которые задаются в исходных термодинамических данных задач физико-химического моделирования. Рассмотрим задачу выпуклого программирования на многограннике ограничений $\min \{G(x)/x \in M\}$, где $G(x) = v'x$, $v = c + \ln(x/X)$, $v' = v_j(j \in I_\alpha, \alpha \in \Phi)$; $x' = x_j(j \in I_\alpha; \alpha \in \Phi)$, $X' = X_\alpha(\alpha \in \Phi)$; $c' = c_j(j \in I_\alpha, \alpha \in \Phi)$, $c \in C = \{c/c \leq \leq c \leq \bar{c}\}$, где c и \bar{c} $n(L)$ -мерные векторы такие, что $c_j \leq \bar{c}_j$, $\bar{M} = \{x/Ax = b; \bar{b}' = (b_1, b_2, \dots, b_n)$; $A = a_{ij}(i = \overline{1, n}; j \in \bar{L}, x \geq 0)$. Обозначим $\bar{v} = \bar{c} + \ln(x/X)$ и $v = c + \ln(x/X)$.

Теорема 1. Если $c \in \bar{C}$ и $\bar{x} \in M$, то $\min_{x \in M^-} v'x \leq \min_{x \in M^-} v'x \leq \min_{x \in M} \bar{v}'x$.

Лемма. $\forall j(j \in L) v_j x_j \leq \bar{v}_j x_j$.

Доказательство леммы. $(\underline{c}_j + \ln(x_j/X_\alpha))x_j \leq (\bar{c}_j + \ln(x_j/X_\alpha))x_j$, поскольку $x_j \geq 0$ и $\underline{c}_j \leq \bar{c}_j$.

Пусть $\hat{M} = \{x / \min \bar{v}'x; x \in M\}$. Выберем $\hat{x} \in \hat{M} \in M$. Имеем $\min \bar{v}'x = \bar{v}'\hat{x} \geq v'\hat{x} \geq \min v'x$, поскольку $\forall j(j \in L)\hat{x}_j \geq 0$ и лемма.

Пусть $M(c) = \{x / \min \underline{v}'x; x \in M; c \in C\}$. Выберем $x(c) \in M(c)$, тогда $\min v'x = v'x(c) \geq \underline{v}'x(c) \geq \min \underline{v}'x$, поскольку $\forall j(j \in L)x_j(c) \geq 0$. Теорема доказана. Для задачи линейного программирования эта теорема была ранее доказана Б. И. Беловым.

Следствие из теоремы 1: $\forall c(c \in C; x \in M) \min \underline{v}'x \leq \min v'x \leq \min \bar{v}'x$. Теорема 1 не дает прямого ответа на вопрос, как зависит область решения $x(c)$ от заданного интервала $\underline{c} \leq c \leq \bar{c}$. Однако она указывает вполне конструктивный путь оценки этой области. Делая случайную выборку c из C по равномерному или иному закону, мы при достаточном количестве статистических испытаний, которое определяется эмпирически, можем изучить характер изменения $x(c)$ и в соответствии с результатами сделать определенные выводы об устойчивости решений, их однозначности или неопределенности. Ранее нами [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976] было проведено изучение задачи физико-химического моделирования, в исходных данных которой заданы двусторонние ограничения на эмпирические термодинамические функции.

Полагаем, что указанный подход к оценке области решений при неопределенности исходной информации является достаточно эффективным и надежным для задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования.

В практической работе часто решается целая серия задач, отличающихся друг от друга лишь вектором ограничений: $\min \{C(x) / x \in M^{(k)}; k = \overline{1, K}\}$, где $M^{(k)} = \{x / x \in Q; Ax = b^{(k)}, k = \overline{1, K}\}$. Например, при данных температуре и давлении изучается равновесие мультисистемы для различных исходных химических составов. Или другой случай. Имеем k пород различного состава, соответствующих одной и той же мультисистеме. Мы можем решить все K задач 1, но можем решить одну задачу 1 для средневзвешенного вектора ограничений $b_c = B\lambda$, где b_c — средневзвешенный вектор из совокупности векторов $b^{(k)}$, образующих матрицу B , состоящую из K столбцов; λ — вектор из k компонент, представляющих веса осреднения для K векторов $b^{(k)}$. Отметим, что $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_k = 1$ и $\lambda_k \geq 0$.

Как связывается решение всех K задач 1 с решением взвешенной задачи 1? Ответ на этот вопрос дает теорема 2, доказательство которой приведено ниже. Обозначим $M_c = \{x_c / Ax_c = b_c; x_c \in Q\}$, $X_x = (x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(k)})$; $x_c = X_x \lambda$. Отметим, что $Ax_c = b_c$, поскольку $AX_x = B$ и $(AX_x)\lambda = B\lambda$ или $Ax_c = b_c$.

Теорема 2.

$$\min_{x_c \in M_c} G(x_c) \leq \lambda' [\min G(X_x)],$$

где $[\min G(X_x)]' = (\min G(x^1), \dots, \min G(x^k))$. Для выпуклых функций, как отмечено выше, $G(x_c) \leq \lambda' G(x^k)$, где $[G(X_x)]' = (G(x^1), \dots, G(x^k))$. Введем обозначения:

$$\widehat{M}^{(k)} = \{x^{(k)}/\min G(x^{(k)}); x^{(k)} \in M^{(k)}\}, k = \overline{1, K};$$

$$\widehat{M}_c = \{x_c/\min G(x_c); x_c \in M_c\}.$$

Возьмем $\widehat{x}^{(k)} \in \widehat{M}^{(k)}$, тогда

$$G(\widehat{x}_c) \leq \lambda' [G(\widehat{X}_x)] = \lambda' [\min G(X_x)],$$

где $\widehat{x}_c = \widehat{X}_x \lambda$ и $\widehat{X}_x = (\widehat{x}^{(1)}, \widehat{x}^{(2)}, \dots, \widehat{x}^{(k)})$; $[G(\widehat{X}_x)]' = (G(\widehat{x}^1), \dots, G(\widehat{x}^k))$; $\widehat{x}_c \in M_c$. Но поскольку $A\widehat{X}_x = B$ и $A\widehat{x}_c = b_c$, имеем

$$\min_{x_c \in M_c} G(x_c) \leq G(\widehat{x}_c).$$

Следовательно,

$$\min_{x_c \in M_c} G(x_c) \leq \lambda' [\min G(X_x)].$$

Теорема доказана.

Теорема 2 имеет термодинамический и геохимический смысл. При изобарно-изотермических условиях средневзвешенное значение свободной энергии нескольких разновидностей горных пород будет больше свободной энергии горной породы, вычисленной по средневзвешенному составу этих пород с теми же весами. Таким образом, с термодинамической точки зрения дифференциация состава горных пород в изобарно-изотермических условиях невероятна. Тот факт, что мы наблюдаем в природе процессы дифференциации, не может служить аргументом того, что наш вывод неправилен. Наблюдениями установлено, что дифференциация происходила при других условиях равновесия, и для ее объяснения необходимо привлекать другие механизмы.

Ниже специально рассмотрена термодинамическая модель, позволяющая объяснить процессы дифференциации вещества метаморфических пород исходя из понятия мегасистемы, находящейся в стационарном стабильном состоянии. Численный пример дифференциации химического состава системы с неравным давлением, а также вывод условий ее равновесия приведен в книге И. К. Карпова, А. И. Киселева и Ф. А. Летникова (1976).

Приведем доказательство еще одного утверждения, которое используется в § 9 и 10. Это утверждение о том, что оптимальное решение относительно x задачи минимизации выпуклой функции $f(x)$ на многограннике ограничений M не изменится от того, что к $f(x)$ будет добавлена постоянная величина C .

Имеем задачу

$$\min \{f(x) + C/x \in M, C = \text{const}\},$$

где $M = \{x/Ax = b; x \in E^m, x \geq 0\}$, $f(x)$ — выпуклая функция m -мерного вектора x ; M — многогранник. Остальные обозначения стандартны.

Определим подмножество точек множества M , на котором $f(x) + C$ принимает минимальные значения:

$$D = \{x/x \in M, f(x) + C \leq f(y) + C, \text{ для всех } y \in M\}.$$

Пусть

$$D^1 = \{z/z \in M, f(z) \leq f(x) \text{ для всех } x \in D\},$$

но тогда и $f(z) + C \leq f(x) + C$, что противоречит первоначальному определению D . Следовательно, $D = D^1$, и если D и D^1 состоят не более чем из одной точки, что гарантируется при строгой выпуклости, то $z = x$ и $f(z) = f(x)$. Утверждение доказано.

Качественное математическое исследование различных свойств решения задач физико-химического моделирования как задач математического программирования, несомненно, получит в дальнейшем надлежащее развитие. Такой путь изучения позволяет на строгой математической основе чисто теоретически исследовать те следствия, к которым приводят вводимые дополнительные предположения и ограничения в исходные условия задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования. Однако это тема специальных исследований.

§ 7. Двойственная задача

Математическим средством выяснения термодинамического содержания множителей Лагранжа является принцип двойственности. В теории оптимального программирования при самых общих предположениях в отношении минимизируемых функций и множества ограничений, на котором они достигают своего минимума, доказываются теоремы, смысл которых состоит в том, что каждой исходной задаче выпуклого программирования может быть по определенным стандартным правилам поставлена в соответствие другая задача — двойственная [Walkup, West, 1969; Пшеничный, 1969; Гольштейн, 1970]. Принцип двойственности заключается в том, что целевая функция прямой задачи принимает минимальное значение тогда и только тогда, когда целевая функция двойственной задачи достигает максимума, при этом два экстремума совпадают. Связь между прямой и двойственной задачами выпуклого программирования устанавливается, с одной стороны, теорией Куна — Таккера [Эрроу и др., 1962], с другой — путем широкого обобщения преобразования Лагранжа [Иоффе, 1969].

В нашем случае двойственная задача к прямой задаче строится по следующим правилам [Зуховицкий, Авдеева, 1967].

1. Целевая функция двойственной задачи является функцией Лагранжа прямой задачи (задача 1).

2. Минимизация целевой функции прямой задачи заменяется максимизацией целевой функции двойственной задачи.

3. Каждому переменному $x_j \geq 0 (j \in L_s)$ прямой задачи соответствует ограничение — неравенство $w_j \geq 0$ двойственной задачи. Таким образом, для задачи, двойственной к задаче 1, имеем

$$\max \{ \Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax)/w_j \geq 0, j \in L_s; x \geq 0; \\ u \text{ — произвольного знака} \}.$$

После элементарных преобразований, воспользовавшись условием $x_j w_j = 0$ для всех $j \in L$, получаем окончательную формулировку двойственной задачи, которую назовем задачей 1а.

Задача 1а.

$$\max \{ \Phi(x, u) = u'b/A'u \leq c + \ln(x/X); \\ x = x_j (j \in L_s); X = X_\alpha (\alpha \in \Phi); \\ x = x_j (j \in L) \geq 0 \}.$$

По принципу двойственности для разрешимых задач выполняется равенство

$$\min G(x) = \max \Phi(x, u) = \max u'b. \quad (7.1)$$

Запишем $G(x)$ в виде $G(x) = x'v$. Здесь $v = v_j (j \in L)$ — вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом зависимого компонента j , деленным на RT . Из (7.1) следует $x'v = b'u$.

Последнее выражение показывает, что $u_i RT$ представляет не что иное, как химический потенциал стехиометрической единицы i . Другими словами, $u_i RT$ является химическим потенциалом независимого компонента системы и характеризует тот энергетический вклад, который вносит 1 моль стехиометрической единицы i в общую энергию системы.

Приведем еще одну интерпретацию множителей Лагранжа (умноженных на RT) как химических потенциалов независимых компонентов. Эта интерпретация непосредственно связана с обычным представлением о химических потенциалах как частных производных изобарно-изотермического потенциала по мольным количествам независимых компонентов.

Пусть V — функция минимума для $G(x)$ от b . Тогда [Ланкастер, 1972; Зангвилл, 1973] $u = \partial V / \partial b$. Таким образом, u характеризует предельное изменение $G(x)$ от b .

Но значение u не обязательно связывать только с частными производными по независимым компонентам b . Предельное изменение $G(x)$ могут охарактеризовать и другие ограничения, например, ограничения по объему или весу системы. Такая интерпретация двойственных решений является более общей. С помощью двойственных решений нами, в частности, сделано обобщение химического потенциала равновесных систем на понятие стационарных потенциалов в стабильных совокупностях открытых природных минеральных систем.

§ 8. Анализ условий введения и исключения уравнения электронейтральности

Рассмотрим вопрос, связанный с условиями введения дополнительного уравнения электронейтральности в расчетах сложных химических равновесий методом минимизации свободной энергии. В аналитической химии при расчете ионных равновесий методом подстановок (методом последовательного исключения неизвестных) необходимость введения или исключения условий электронейтральности с систематических позиций не рассматривается [Батлер, 1973]. В каждой задаче расчета ионных равновесий уравнение электронейтральности вводится исходя из ее особенностей. Здесь часто уравнение электронейтральности просто заменяет одно из уравнений материального баланса, хотя оно и не является независимым по отношению к полной системе уравнений баланса масс [Dyssen, Jagner, 1968]. Такая замена может оказаться более удобной в аналитической процедуре сокращения неизвестных и в последующих вычислениях.

Сравнительно небольшая размерность задач расчета ионных равновесий, их обозримость, позволяющая приступить к последовательному исключению неизвестных без каких-либо строгих и унифицированных правил, те упрощения, которые дополнительно вводятся в процессе подстановок, в какой-то мере объясняют отсутствие точных правил наложения условий электронейтральности в аналитической химии. Объясняют, но не оправдывают. Физико-химическое моделирование на ЭВМ сложных мультисистем различного типа предъявляет иной уровень требований к формированию исходных систем уравнений баланса масс и уравнений электронейтральности. Мы должны совершенно определенно знать, когда и в каких случаях дополнительное условие электронейтральности необходимо, а в каких нет. От этого зависит сама возможность получения правильного решения задачи физико-химического моделирования на ЭВМ. Избыточное по отношению к системе уравнений баланса масс уравнение электронейтральности приведет к вырождению системы ограничивающих условий, представленных линейными уравнениями баланса масс и уравнением электронейтральности. Задача окажется неразрешимой. С другой стороны, неправильное исключение уравнений электронейтральности приведет к неверному с физико-химической точки зрения решению задачи.

Кроме того, ясное понимание существа проблемы облегчает анализ тех ситуаций, когда из-за конечной точности представления чисел в ЭВМ возникают дополнительные осложнения, требующие принятия нестандартных практических решений. Интересно отметить, что в последних работах химиков, посвященных расчету методом минимизации свободной энергии ионных равновесий [Исследование химических равновесий, 1974], условия

наложения уравнения электронейтральности в зависимости от типа систем специально не рассматриваются.

Ниже детально проанализируем вопросы, связанные с проблемой наложения условий электронейтральности в различных типах задач физико-химического моделирования, решаемых методом минимизации свободной энергии.

Рассмотрим мультисистему, состоящую из множества зависимых компонентов L . Выделим из множества L подмножество L^\pm зависимых компонентов, несущих заряд, а также тех нейтральных зависимых компонентов, которые состоят не менее чем из двух различных независимых компонентов. Условимся, что в подмножестве L^\pm обязательно присутствуют заряженные компоненты. Нейтральные зависимые компоненты, состоящие из одного и того же независимого компонента, будут характеризоваться подмножеством $L^0 = L \setminus L^\pm$. Разобьем вектор x (вектор мольных количеств зависимых компонентов системы) на два подвектора:

$$\begin{aligned}(x^\pm)' &= (x_1^\pm, x_2^\pm, \dots, x_n^\pm(L^\pm)) \\ (x^0)' &= (x_{n(L^\pm)+1}^0, x_{n(L^\pm)+2}^0, \dots, x_{n(L^\pm)+n(L^0)}^0).\end{aligned}$$

Таким образом,

$$x = \begin{pmatrix} x^\pm \\ x^0 \end{pmatrix}.$$

Соответственно разбиению вектора x сделаем разбиение матрицы A : $A = (A^\pm A^0)$. Имеем

$$A^\pm x^\pm = b^\pm; \quad (8.1)$$

$$A^0 x^0 = b^0; \quad (8.2)$$

$$Ax = (A^\pm A^0) \begin{pmatrix} x^\pm \\ x^0 \end{pmatrix} = A^\pm x^\pm + A^0 x^0 = b, \quad b = b^\pm + b^0.$$

Вектор зарядов компонентов $j \in L^\pm$ обозначим

$$(\Psi_x^\pm)' = ((\Psi_x^\pm)_1, \dots, (\Psi_x^\pm)_{n(L^\pm)})$$

и для компонентов $j \in L^0$

$$\leftarrow n(L) - n(L^\pm) \rightarrow$$

$$(\Psi_x^0)' = ((\Psi_x^0)_{n(L^\pm)+1}, \dots, (\Psi_x^0)_{n(L^\pm)+n(L^0)}) = (0, \dots, 0).$$

Весь вектор зарядов компонентов множества L будет состоять из векторов Ψ_x^\pm и Ψ_x^0 :

$$\Psi_x = \begin{pmatrix} \Psi_x^\pm \\ \Psi_x^0 \end{pmatrix}.$$

Каждому b_i^\pm из b^\pm поставим в соответствие число Ψ_{b^\pm} — заряд независимого компонента b_i , с которым он входит в зависимые компоненты мультисистемы. Например, если рассматривается

система, в которой имеются независимые компоненты Н и О, то $\Psi_{b\pm}$ для Н будет равна +1, а для О $\Psi_{b\pm} = -2$. Независимым компонентам, которые слагают нейтральные зависимые компоненты мультисистемы, приписывают нулевой заряд. Еще раз напомним, что имеются в виду не просто нейтральные компоненты, а те, которые состоят только из одного независимого компонента. Например, пусть рассчитывается равновесие в системе, состоящей из следующих зависимых компонентов: H_2O (ж), H^+ (р-р), OH^- (р-р), O_2 (г), H_2 (г), H_2O (г). Независимыми компонентами будут О и Н. В систему ограничивающих условий кроме мольных количеств О и Н (вектора b) входит также уравнение электронейтральности. Необходимость введения условия электронейтральности в этой системе будет доказана ниже. Сейчас отметим, что у зависимых компонентов O_2 (р-р), H_2 (р-р), O_2 (г) и H_2 (г) заряд независимых компонентов системы О и Н будет нулевым, тогда как у зависимых компонентов системы H^+ (р-р), OH^- (р-р), H_2O (ж) и H_2O (г) заряды независимых компонентов О и Н будут равны соответственно -2 и +1.

Условие электронейтральности мультисистемы может быть записано с использованием мольных количеств независимых компонентов и их зарядов:

$$(\Psi_{b\pm})'b^\pm + (\Psi_{b^0})'b^0 = 0. \quad (8.3)$$

Или, поскольку $(\Psi_{b^0})'b^0 = 0$,

$$(\Psi_{b\pm})'b^\pm = 0. \quad (8.4)$$

Рассмотрим теперь следующий случай.

1. $L^0 = \emptyset$, $L^\pm = L$. То есть мультисистема состоит только из компонентов множества L^\pm , а компоненты множества L^0 отсутствуют. В этом случае $A^\pm = A$ и $x^\pm = x$. Тогда, исходя из (8.1) и (8.4), можно записать:

$$(\Psi_{b\pm})'b^\pm = (\Psi_{b\pm})'A^\pm x^\pm = 0.$$

Условие электронейтральности зависимых компонентов будет представлено как скалярное произведение векторов Ψ_x^\pm и x^\pm :

$$(\Psi_x^\pm)'x^\pm = 0,$$

и, следовательно, имеет место

$$(\Psi_x^\pm)'x^\pm = (\Psi_{b\pm})'A^\pm x^\pm.$$

Последнее равенство, когда $x^\pm \neq 0$, возможно лишь при

$$(\Psi_x^\pm) = (\Psi_{b\pm})'A^\pm. \quad (8.5)$$

Покажем, что вектор Ψ_x^\pm в данном случае является линейной комбинацией векторов-строк матрицы A^\pm . Пусть

$$(A^\pm)' = (A_1^\pm, A_2^\pm, \dots, A_i^\pm, \dots, A_n^\pm);$$

здесь A_i^\pm — вектор-столбец, состоящий из компонентов i -й строки матрицы A^\pm . Вектор Ψ_{b^\pm} раскрывается следующим образом:

$$(\Psi_{b^\pm})' = ((\Psi_{b^\pm})_1, \dots, (\Psi_{b^\pm})_n),$$

поэтому равенство (8.5) можно записать в виде

$$\Psi_x^\pm = (\Psi_{b^\pm})_1 A_1^\pm + \dots + (\Psi_{b^\pm})_n A_n^\pm.$$

Последнее выражение представляет вектор Ψ_x^\pm в виде линейной комбинации строк матрицы A^\pm . Коэффициенты линейной комбинации — это заряды независимых компонентов.

Таким образом, мы показали, что вектор Ψ_x^\pm линейно-зависим от строк матрицы A^\pm . А так как по предположению система ограничительных условий задачи физико-химического моделирования является совместной системой линейных уравнений, то из линейной зависимости вектора Ψ_x^\pm следует линейная зависимость уравнения электронейтральности. Иначе говоря, уравнение электронейтральности является следствием уравнений баланса масс и может быть выражено в виде линейной комбинации этих уравнений. Отсюда ясно, что введение в задачах физико-химического моделирования уравнения электронейтральности, когда $L^\pm = L$, будет ошибочным. Дополнительное уравнение — уравнение электронейтральности приведет к вырождению системы ограничительных условий, в которые входят уравнения баланса масс и уравнение электронейтральности.

2. $L^\pm \neq \emptyset$ и $L^0 \neq \emptyset$, $L = L^\pm \cup L^0$.

Таким образом, мультисистема включает компоненты как множества L^\pm , так и множества L^0 .

Предположим, что $\Psi_x \neq 0$. Случай, когда $\Psi_x = 0$, будет рассмотрен специально. Покажем, что в данном случае вектор $(\Psi_x)' = ((\Psi^\pm)', (\Psi^0)')$ нельзя представить в виде линейной комбинации строк матрицы A .

Из того, что для одного и того же независимого компонента i мультисистемы (хотя бы одного) заряд имеет два различных значения, можно записать неравенство: $\Psi_{b^\pm} \neq \Psi_{b^0}$. В последнем неравенстве всегда $\Psi_{b^0} = 0$, а $\Psi_{b^\pm} \neq 0$. Пусть

$$(A_i)' = ((A_i^\pm)', (A_i^0)')$$

— вектор-столбец, состоящий из компонентов i -й строки матрицы $A = (A^\pm A^0)$, и $(\Psi_b)_i$ — i -й скаляр $i = 1, \dots, n$. Допустим теперь, что Ψ_x может быть представлен в виде линейной комбинации строк матрицы A :

$$\Psi_x = (\Psi_b)_1 A_1 + \dots + (\Psi_b)_i A_i + \dots + (\Psi_b)_n A_n.$$

Последнее выражение можно записать также в виде

$$(\Psi_x)' = (\Psi_b)' A, \quad (8.6)$$

где $(\Psi_b)' = ((\Psi_b)_1, \dots, (\Psi_b)_n)$. Поскольку $A = (A^\pm A^0)$, то (8.6) можно представить как

$$(\Psi_x)' = (((\Psi_b)'A^\pm), ((\Psi_b)'A^0)).$$

Подставляя в (8.3) уравнения (8.1) и (8.2), получим

$$(\Psi_{b^\pm})'A^\pm x^\pm + (\Psi_{b^0})'A^0 x^0 = 0.$$

А так как $(\Psi_x)'_x = 0$,

то

$$(\Psi_x)'x = (((\Psi_{b^\pm})'A^\pm), ((\Psi_{b^0})'A^0))x. \quad (8.7)$$

Отсюда следует

$$(\Psi_x)' = (((\Psi_{b^\pm})'A^\pm), ((\Psi_{b^0})'A^0)). \quad (8.8)$$

Сравнивая (8.7) и (8.8), видим, что если Ψ_x линейно выражается через строки матрицы A , то дополнительно имеют место следующие равенства: $\Psi_b = \Psi_{b^\pm}$ и $\Psi_b = \Psi_{b^0}$. Но тогда приходим к выводу $\Psi_{b^\pm} = \Psi_{b^0}$, что противоречит исходному неравенству $\Psi_{b^\pm} \neq \Psi_{b^0}$. Таким образом, предположение о линейной зависимости Ψ_x от строк матрицы A оказывается ошибочным и должно быть отвергнуто.

В задачах физико-химического моделирования, в которых одновременно участвуют зависимые компоненты множеств L^\pm и L^0 , следует обязательно вводить в ограничительные условия уравнения электронейтральности. Оно в данном случае независимо от системы уравнений баланса масс.

3. Вектор $\Psi_x = 0$. В этом случае все зависимые компоненты мультисистемы нейтральны. Нулевой вектор Ψ_x линейно выражается через любую комбинацию строк матрицы A с нулевыми коэффициентами. Вывод очевиден. В тех задачах физико-химического моделирования, в которых отсутствуют зависимые компоненты, несущие заряд, дополнительная «приверстка» уравнения электронейтральности к уравнениям баланса масс излишня.

4. Заряд хотя бы одного независимого компонента может иметь не менее чем два различных значения. Например, независимый компонент, представленный серой, может иметь различные заряды в различных зависимых компонентах: в $S^{-2}(p-p)$, $SO_4^{-2}(p-p)$ и $SO_2(g)$ заряд серы равен соответственно -2 , $+6$ и $+4$.

Пусть мультисистема состоит из зависимых компонентов, образующих подмножества L^\pm и L_2^\pm . Компоненты подмножеств L_1^\pm и L_2^\pm отличаются тем, что один и тот же независимый компонент i (один из общего числа n) входит в состав зависимых компонентов в подмножествах L_1^\pm и L_2^\pm с разными зарядами. Например, рассмотрим систему, включающую следующие зависимые компоненты: $H^+(p-p)$, $OH^-(p-p)$, $H_2O(ж)$, $H_2SO_4^0(p-p)$,

$\text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$ (p-p), H_2S (p-p), HS^- (p-p), S^{-2} (p-p). Независимыми компонентами являются H, O и S. Сера входит в зависимые компоненты системы с двумя различными зарядами: -2 и $+6$. Поэтому зависимые компоненты системы можно сгруппировать в два подмножества: $L_1^\pm = \{\text{H}^+ \text{ (p-p)}, \text{OH}^- \text{ (p-p)}, \text{H}_2\text{O} \text{ (ж)}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p)}, \text{HSO}_4^- \text{ (p-p)}, \text{SO}_4^{2-} \text{ (p-p)}\}$ и $L_2^\pm = \{\text{H}_2\text{S}^0 \text{ (p-p)}, \text{HS}^- \text{ (p-p)}, \text{S}^{-2} \text{ (p-p)}\}$. Возможны и другие группировки на два подмножества, при этом обязательно, чтобы зависимые компоненты, содержащие серу с различным зарядом, входили в различные подмножества. Обозначим векторами x_1^\pm и x_2^\pm молярные количества зависимых компонентов в подмножествах L_1^\pm и L_2^\pm . Соответствующее разбиение сделаем и для матрицы A^\pm :

$$A^\pm = (A_1^\pm, A_2^\pm).$$

Тогда

$$A_1^\pm x_1^\pm = b_1^\pm; \quad (8.9)$$

$$A_2^\pm x_2^\pm = b_2^\pm. \quad (8.10)$$

Предполагается, что

$$A^\pm = A \text{ и } x = x^\pm = \begin{pmatrix} x_1^\pm \\ x_2^\pm \end{pmatrix}.$$

Таким образом, можно записать:

$$b = b^\pm = b_1^\pm + b_2^\pm.$$

Условие электронейтральности независимых компонентов будет иметь вид

$$(\Psi_{b_1^\pm})' b_1^\pm + (\Psi_{b_2^\pm})' b_2^\pm = 0; \quad (8.11)$$

здесь $\Psi_{b_1^\pm}$ и $\Psi_{b_2^\pm}$ — векторы зарядов независимых компонентов b_1^\pm и b_2^\pm . Согласно исходному условию $\Psi_{b_1^\pm} \neq \Psi_{b_2^\pm}$.

Так же как и в случае 2, доказательство невозможности представить вектор Ψ_x в виде линейной комбинации строк матрицы A сделаем от противного. Допустим, что Ψ_x является линейной комбинацией строк матрицы A :

$$\Psi_x = (\Psi_b)_1 A_1 + \dots + (\Psi_b)_i A_i + \dots + (\Psi_b)_n A_n.$$

Или $(\Psi_x)' = (\Psi_b)' A;$ (8.12)

где $(\Psi_b)' = ((\Psi_b)_1, \dots, (\Psi_b)_n)$. По принятым условиям $A = A^\pm = (A_1^\pm, A_2^\pm)$, следовательно, (8.12) можно записать как

$$(\Psi_x)' = (((\Psi_b)' A_1^\pm), ((\Psi_b)' A_2^\pm)). \quad (8.13)$$

Подставляя в (8.11) уравнения (8.9) и (8.10), получим

$$\left(\Psi_{b_1^\pm}\right)' A_1^\pm x_1^\pm + \left(\Psi_{b_2^\pm}\right)' A_2^\pm x_2^\pm = 0.$$

После преобразований, аналогичных случаю 2, приходим к выражению

$$\left(\Psi_x\right)' = \left(\left(\Psi_{b_1^\pm}\right)' A_1^\pm\right), \left(\Psi_{b_2^\pm}\right)' A_2^\pm\right). \quad (8.14)$$

Сопоставляя (8.13) и (8.14), делаем заключение, что предположение о линейной зависимости вектора Ψ_x от строк матрицы A должно быть отвергнуто, поскольку оно возможно только при $\Psi_{b_1^\pm} = \Psi_{b_2^\pm}$, что противоречит условию, принятому в начале доказательства.

Таким образом, если вектор $\Psi_x \neq 0$ и в мультисистеме имеются зависимые компоненты, включающие один и тот же независимый компонент с различным зарядом, то в ограничительные условия задач физико-химического моделирования, поставленных как задачи выпуклого программирования, необходимо наряду с уравнениями баланса масс вводить уравнения электронейтральности.

Рассмотренные выше случаи исчерпывают все возможные типы мультисистем, различающихся особенностями линейных связей уравнений баланса масс с уравнениями электронейтральности. Случаи мультисистем, включающие одновременно подмножества L^\pm , L_1^\pm и L_1^0 , а также мультисистем, имеющих несколько независимых компонентов с различными зарядами, не вносят ничего нового. Линейная независимость для них вектора зарядов Ψ_x от строк матрицы A может быть доказана таким же образом, как и для мультисистем, состоящих из подмножеств L^\pm , L^0 (случай 2) и L_1^\pm , L_2^\pm (случай 4).

Теоретически вопрос об условиях наложения и исключения уравнений электронейтральности ясен. Однако в практических расчетах дело обстоит несколько сложнее. В конкретных задачах физико-химического моделирования, решаемых методами оптимального программирования, может оказаться, что, несмотря на теоретическую необходимость наложения условий электронейтральности, его введение тем не менее будет излишним. Здесь следует учитывать явления вырождения. По ходу итераций, по мере приближения к области минимума термодинамического потенциала мультисистемы концентрации некоторых зависимых компонентов, содержащих независимые компоненты с разными зарядами, нередко становятся исчезающе малыми. Практически оказывается, что в условиях равновесия мультисистемы в значимых количествах присутствуют только те зависимые компоненты, которые включают независимые компоненты с одним и тем же зарядом.

Концентрации зависимых компонентов с другими зарядами независимых компонентов воспринимаются ЭВМ как нулевые значения. Например, в гипергенных условиях железо находится в двух валентных состояниях: +2 и +3. Однако концентрации зависимых компонентов с трехвалентным железом в нейтральных и щелочных растворах оказываются настолько ничтожными, что в действительности приходится рассматривать только зависимые компоненты, содержащие двухвалентное железо. Подобные ситуации выясняются в процессе решения конкретных моделей на ЭВМ. В других задачах, исходя из априорной информации, можно сразу предусмотреть тип мультисистемы в условиях равновесия.

Выполненный нами анализ условий наложения уравнений электронейтральности позволяет найти пути преодоления трудностей, связанных с вырождением систем уравнений баланса масс в программах численной минимизации изобарно-изотермического потенциала мультисистемы. Наиболее простой путь состоит в следующем. Уравнение электронейтральности всегда записывается последним. В зависимости от характера задачи это уравнение может быть исключено или, наоборот, включено в ограничительные условия посредством введения специальной метки в информационную карту, которая указывает режим работы программного комплекса.

Особое внимание и осторожность необходимо соблюдать в расчетах химического равновесия, когда исследуются процессы последовательного изменения состава водных растворов, эволюционирующих из окислительных условий в восстановительные и из восстановительных в окислительные. Особенности изменения состава раствора по зависимым компонентам в этих переходах непосредственно связаны с проблемой вырождения системы уравнения баланса масс, включающей уравнение электронейтральности. Мы специально обращаем внимание читателей на приводимый ниже простой пример, который наглядно иллюстрирует непосредственную связь между изменением компонентного состава водного раствора и вырождением системы ограничений, представленной линейными уравнениями баланса масс плюс уравнение электронейтральности. Причины, порождающие прерывистый характер линейной независимости и линейной зависимости уравнения электронейтральности от системы уравнений баланса масс, могут объяснить аналогичные явления и в более сложных физико-химических моделях.

Пусть в нашем распоряжении имеется простейшая мультисистема, моделирующая взаимодействие между дождевой водой, насыщенной кислородом воздуха, и пиритом. Потенциальное множество зависимых компонентов и минеральных фаз этой мультисистемы представим следующим списком: Fe^{+2} (p-p), Fe^{+3} (p-p), SO_4^{-2} (p-p), O_2 (p-p), H_2 (p-p), H_2S (p-p), OH^- (p-p), H^+ (p-p), H_2O (ж); S (тв); FeS_2 (тв); FeOOH (тв).

Чтобы не загромождать пример не относящимися к делу подробностями, мы намеренно привели до предела упрощенный вариант списка, не включив в него многих других потенциально возможных в равновесном составе зависимых компонентов водного раствора. Так, не попали зависимые компоненты, содержащие углерод, ряд ионов железа, сульфатной и сульфидной серы. Это упрощение не отразится на смысле иллюстрации.

Представим себе, что, придя во взаимодействие с пиритом, дождевая вода изолируется от атмосферы. Растворение пирита происходит в закрытой системе. Согласно принципу частичного равновесия (см. § 11 наст. главы) на пути к полному равновесию дождевой воды с пиритом система пройдет ряд последовательных стадий. В каждой элементарной стадии процесса растворения пирита водный раствор с растворенными в нем компонентами и выпадающими из него минералами рассматривается как равновесная система, хотя в целом система водный раствор — пирит будет неравновесна. Полное равновесие наступит лишь в конечную стадию процесса растворения пирита. Рассмотрим начальную стадию растворения. Пирит, растворяясь, будет поставлять в воду сульфидную серу и двухвалентное железо.

В равновесной системе «водный раствор — растворенные в воде компоненты — выпадающие из раствора твердые минеральные фазы» в начальной стадии растворения пирита преобладает ион сульфатной среды SO_4^{-2} . Содержание O_2 (р-р) превышает 10^{-8} — 10^{-10} молей на 1 кг H_2O . Концентрация железосодержащих зависимых компонентов в водном растворе ничтожно мала. Все железо связывается в гетит (FeOOH). Таким образом, в первые этапы растворения в равновесной системе «водный раствор — растворенные в нем компоненты» выпадающие из раствора твердые фазы находятся в количествах, превышающих 10^{-8} — 10^{-10} молей на 1 кг H_2O , следующие зависимые компоненты и фазы: SO_4^{-2} (р-р), O_2 (р-р), OH^- (р-р), H^+ (р-р), H_2O (ж); FeOOH (тв).

На этой первой стадии, исходя из равновесного состава системы, требуется ввести уравнения электронейтральности. Это уравнение электронейтральности «улавливается» и ЭВМ, поскольку концентрации зависимых компонентов, «ответственных» за уравнение электронейтральности, превышают порог чувствительности, равный 10^{-8} — 10^{-10} моль на 1 кг H_2O . В данном случае уравнение электронейтральности «держится» на O_2 (р-р). Валентность кислорода в O_2 (р-р) условно принимается равной нулю, в других зависимых компонентах системы валентность кислорода равна — 2. Если бы мы не внесли в потенциальный список O_2 (р-р), то уравнение электронейтральности было бы излишним.

По мере растворения пирита и насыщения раствора сульфидной серой и двухвалентным железом O_2 (р-р) будет исчерпываться, окисляя сульфидную серу в SO_4^{-2} . Концентрация железа в воде будет постепенно повышаться. Основной формой железа

в растворе станет Fe^{+2} , гетит перестанет выпадать. Наконец, на определенном этапе система придет к следующему составу: SO_4^{-2} (р-р), Fe^+ (р-р), OH^- (р-р), H^+ (р-р), H_2O (ж). Гетит не выпадает. Концентрации остальных зависимых компонентов меньше 10^{-8} — 10^{-10} моля на 1 кг H_2O . Если исходить из компонентного состава системы по зависимым компонентам, уравнение электронейтральности излишне. Его введение приведет к вырождению системы уравнений баланса масс плюс уравнение электронейтральности. Это критическая область перехода. Если бы, например, выпадал гетит, то уравнение электронейтральности не было избыточным.

Но процесс растворения идет дальше. Наряду с SO_4^{-2} (р-р) в растворе появляется H_2S (р-р) в концентрациях, превышающих порог чувствительности ЭВМ относительно уравнения электронейтральности. Оно снова «работает». В состоянии полного равновесия в системе водный раствор — пирит в количествах, достаточных для ЭВМ, появляется H_2 (р-р). И если даже концентрация SO_4^{-2} станет пренебрежимо мала, т. е. сера в системе присутствует в одной валентности, все равно уравнение электронейтральности не даст вырождения. Оно будет держаться на различии валентности водорода в H_2 (р-р) и в остальных зависимых компонентах системы.

Этот пример, несмотря на всю его условность и схематичность, показывает, какие изменения в концентрациях зависимых компонентов в системе приводят к вырождению решения при введении уравнения электронейтральности. По существу, проблема сводится к проблеме численного решения почти вырожденных систем линейных уравнений. Ясно, что оснащение программ расчета химических равновесий наиболее совершенными процедурами решения систем линейных уравнений, близких к вырождению, весьма желательно. Но никакое улучшение методов численного решения систем линейных уравнений не поможет, если концентрации зависимых компонентов, «ответственных» за уравнение электронейтральности, оказываются практически равными нулю. Поэтому в тех случаях, когда происходит действительное вырождение, мы рекомендуем простой и хорошо зарекомендовавший себя на практике метод двусторонней прогонки физико-химических моделей. Одна модель подходит к критической области с окислительных условий, другая — с восстановительных. Таким образом, удается найти верхнюю и нижнюю границы критической области, в которой задача физико-химического равновесия решается без наложения уравнения электронейтральности.

Большое значение в постановке задач имеет правильное включение в потенциальный список тех зависимых компонентов, которые определяют необходимость введения уравнения электронейтральности. Здесь важно предусмотреть, чтобы концентрации этих компонентов поддерживались на уровне чувствительности

ЭВМ. Это 10^{-8} — 10^{-10} молей на 1 кг H_2O . Совсем неважно, что такие компоненты не достигают высоких концентраций. Главное, чтобы они «держали» уравнение электронейтральности. Примером такого компонента в восстановительных условиях может служить H_2 (p-p), а в окислительных O_2 (p-p).

§ 9. Теоретические вопросы использования эмпирических термодинамических функций в задачах физико-химического моделирования, поставленных как задачи математического программирования

В теоретической постановке задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования как задач выпуклого программирования (§ 5) мы исходили из одного допущения, обоснование которого было отложено по той причине, что оно не могло быть сделано мимоходом. Вопрос заслуживает специального теоретического анализа. Речь идет о предположении, что замена неизвестных истинных значений изобарно-изотермических потенциалов компонентов и фаз мультисистемы относительными величинами не будет влиять на теоретические выводы и результаты численных расчетов. Это допущение не относится к числу очевидных. Правда, можно сделать и обратное заключение. Из просмотра доступных нам публикаций по применению метода минимизации в химии создается обманчивое впечатление, что каких-либо проблем, связанных с заменой неизвестных истинных значений термодинамических характеристик веществ относительными величинами, не возникает. Проблема замены никем специально не рассматривается и не обсуждается. Но отсутствие внимания, как нередко бывает, — не обязательно следствие глубокого понимания существа проблемы. Причина может быть совсем иной: простое неведение и безотчетное следование по инерции тому, что делают другие.

В качестве входных термодинамических данных в расчетах химических равновесий в сравнительно простых системах с участием главным образом твердых фаз и газов используются изобарно-изотермические потенциалы образования химических соединений из простых веществ. Стандартные изобарно-изотермические потенциалы последних при любой температуре принимаются равными нулю. В чисто химических приложениях метода минимизации свободной энергии не задаются вопросом о возможности выбора другой, более удобной шкалы отсчета относительных термодинамических величин. Здесь вполне, по крайней мере до самого последнего времени, удовлетворяются тем несомненным фактом, что на результаты расчета химических равновесий методом минимизации никоим образом не влияет употребление общепринятой в химии и металлургии системы отсчета относительных термодинамических величин, так же как не влияет эта си-

стема и в расчетах моновариантных равновесий отдельных реакций. И в геохимических приложениях, практикующих простое «потребительское» перенесение метода минимизации свободной энергии из химии [Heald, Naughton, 1962; Holloway, Reese, 1974; Волков, Рузайкин, 1974], вопрос о выборе наиболее рациональной шкалы отсчета применительно к задачам геохимии специально не ставился и не рассматривался.

Однако в существенно расширенной интерпретации физико-химических моделей природного минералообразования в терминах и понятиях математического программирования уже невозможно обойтись только простым перенесением опыта применения метода минимизации свободной энергии, который получен в химических приложениях.

Во-первых, применение ЭВМ делает совершенно необходимым математически строгий вывод формул замещения неизвестных истинных значений изобарно-изотермических потенциалов образования веществ их относительными аналогами. Без точного знания математических соотношений между термодинамическими параметрами физико-химических моделей, которые связаны с выбором различных систем отсчета, в разработку алгоритмов и программ вносится элемент дополнительной неопределенности. Формулы дают ясное представление о термодинамическом смысле преобразований. С их помощью становится возможным содержательный анализ и характеристика различных систем отсчета.

Во-вторых, в геохимических приложениях с помощью аппарата математического программирования могут быть поставлены и численно решены задачи с термодинамически значительно более сложной макро- и микроструктурой по сравнению с задачами, решаемыми до сих пор в химии.

1. Задачи в мультисистемах с одновременным участием твердых фаз, газовой смеси и водных растворов электролитов. Причем для моделей с участием водных растворов электролитов рассматриваются равновесия не только при стандартной температуре 25°C, но и в условиях повышенных температур и давлений.

2. Задачи на перераспределение вещества в стабильных стационарных совокупностях нескольких минеральных мультисистем — задачи на нахождение стабильного состава в мегасистемах, в том числе в неизотермических мегасистемах (см. § 10).

3. Задачи расчета химических равновесий в открытых по Д. С. Коржинскому мультисистемах (см. § 10).

Понятно, что интерес к указанным выше задачам не является исключительной привилегией геохимии и петрологии. Большой практический и теоретический интерес будут иметь постановка и численное решение аналогичных задач в аналитической химии, химической технологии органических и неорганических веществ, металлургии, энергетике, промышленности вяжущих материалов. Опережающая разработка в геохимии и петрологии методов изучения физико-химических моделей гетерогенных

мультисистем, мегасистем и открытых по Д. С. Коржинскому систем объясняется самой спецификой природных процессов минералообразования, требующих для своего адекватного отображения построения в первую очередь именно таких моделей.

В-третьих, в геохимии и петрологии большое значение имеет анализ закономерностей изменения химических потенциалов зависимых и независимых компонентов мультисистем в зависимости от температуры и валового химического состава мультисистемы.

Предстоит, таким образом, с достаточной ясностью показать принципиальную возможность замены неизвестных истинных значений изобарно-изотермических потенциалов образования веществ относительными величинами в задачах физико-химического моделирования природных процессов минералообразования, поставленных как задачи оптимального программирования. Затем следует рассмотреть те теоретические и практические следствия, к которым приводит различный выбор отсчетных и стандартных состояний термодинамических характеристик индивидуальных веществ.

Как обычно, будем рассматривать мультисистему, включающую $n(L)$ зависимых компонентов. Здесь L — множество зависимых компонентов мультисистемы. Без потери общности примем, что в условиях равновесия мультисистемы всегда присутствует отдельная фаза в виде водного раствора электролитов. Ею могут быть гидротермальный раствор, метеорные или термальные воды, морская вода, поровый раствор осадков, метаморфогенный флюид. Подмножество, характеризующее компоненты⁸⁾ водного раствора, включая растворитель — воду, обозначим через S_w . Хотя большинство приводимых ниже обозначений было определено выше (см. § 4), для связности и полноты изложения кратко определим их повторно.

Подмножество компонентов без компонента самого растворителя — воды обозначим $S_w^0 = S_w \setminus j_w$.

Здесь j_w — индекс, относящийся к компоненту-растворителю — воде. Компоненты фаз растворов (твердых, жидких неэлектролитов, неионизированных газовых смесей) обозначим подмножеством S_{cg} . При этом $S_{cg} = S_c \cup S_g$, где S_c — подмножество компонентов фаз-растворов и жидких растворов неэлектролитов, а S_g — подмножество компонентов неионизированной газовой смеси.

Введем также обозначения для независимых компонентов, зависимых компонентов и термохимических простых веществ: A_j^s — зависимые компоненты (species), $j \in L$; A_i^c — независимые

⁸⁾ Вводимые подмножества — это подмножества индексов, характеризующих, согласно сделанным определениям, те или иные компоненты мультисистемы. Выражение «подмножество компонентов» является сокращенной записью «подмножество индексов, характеризующих...» Мы будем употреблять и совсем краткие выражения, такие как S_g , подразумевая под этим компоненты газовой смеси. Эти сокращения не затрудняют понимания текста.

компоненты (component), $i = 1, \dots, n$; A_k^r — простые вещества в термодинамическом смысле (reference component) $k = 1, \dots, n(k)$. Электрон в водном растворе e (p-p) будем рассматривать одновременно как зависимый компонент, независимый компонент и как простое вещество. При этом специальным индексом j_e выделяется компонент-электрон в водном растворе.

Вектором $b' = (b_1, \dots, b_n)$ обозначим (верхний штрих — транспонирование) общее число молей независимых компонентов A_i^c , $i = 1, \dots, n$, в мультисистеме. Так как мультисистема в целом и ее отдельные фазы электронейтральны, то для электрона, рассматриваемого как независимый компонент A_e^c , $b_e = 0$, где b_e — один из компонентов вектора b ⁹⁾. В практическом отношении удобно b_e считать последним компонентом вектора b .

Общее число молей простых веществ в мультисистеме обозначим вектором b^r : $(b^r)' = (b_1^r, \dots, b_k^r, \dots, b_{n(k)}^r)$, сохраняя для A_e^r — электрона, рассматриваемого как термодинамически простое вещество, специальное обозначение b_e^r .

Система стехиометрических уравнений реакций, связывающих каждый компонент A_j^s $j \in L$ с простым веществом, будет иметь вид

$$\sum_k \nu_{jk} A_k^r = A_j^s, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(k), \quad (9.1)$$

где ν_{jk} — стехиометрический коэффициент, показывающий число молей простого вещества A_k^r в одном моле A_j^s ; $\nu_{jk} \geq 0$, когда A_k^r находится в левой части стехиометрического уравнения реакции образования компонента A_j^s из простых веществ, и $\nu_{jk} \leq 0$, когда — в правой. Для всех простых веществ, кроме A_e^r , ν_k неотрицательно, поскольку они всегда находятся в левой части стехиометрического уравнения реакции образования A_j^s из простых веществ. Однако коэффициент при A_e^r может быть положительным и отрицательным. Например, $\text{Pb (тв)} + 1,5\text{H}_2 (\text{г}) + 3\text{S (тв)} + e^- (\text{p-p}) = \text{Pb (HS)}_3^-$, здесь все $\nu_{jk} > 0$. Но возьмем другой пример: $\text{Pb (тв)} = \text{Pb}^{++} + 2e^- (\text{p-p})$.

Если последнее стехиометрическое уравнение преобразовать к стандартной форме уравнений (9.1), то коэффициент у простого вещества Pb будет положительным, а у простого вещества $e^- (\text{p-p})$ — отрицательным: $\text{Pb (тв)} - 2e^- (\text{p-p}) = \text{Pb}^{++}$.

Систему уравнений баланса масс мультисистемы, в которые включается условие электронейтральности, запишем в виде

$$\sum_j a_{ij} x_j = b_j, \quad j \in L, \quad i = 1, \dots, n, \quad (9.2)$$

где a_{ij} — элемент матрицы $\|a_{ij}\|$, $j \in L$, $i = 1, \dots, n$, показываю-

⁹⁾ Уравнение электронейтральности с $b_e = 0$ вводится в ограничения в том случае, если оно линейно-независимо. Подробно об условиях наложения уравнения электронейтральности сказано в § 8 настоящей главы.

щий число молей независимого компонента A_i^c в одном моле независимого компонента A_j^s ; x_j — число молей зависимого компонента A_j^s в мультисистеме. Предполагается, что система уравнений (9.2) совместна и ранг матрицы $\|a_{ij}\|$, $j \in L$, $i = 1, \dots, n$, равен числу уравнений, т. е. n ¹⁰⁾. Всегда

$$x_j \geq 0, \quad j \in L, \quad (9.3)$$

что следует из физического смысла задач моделирования.

В электронейтральной мультисистеме в каждый момент времени число высвобождающихся из зависимых компонентов электронов должно быть равно числу потерянных (захваченных зависимыми компонентами мультисистемы). В целом же число молей электрона e^- (р-р) равно нулю:

$$x_{j_e} = 0. \quad (9.4)$$

Изобарно-изотермический потенциал мультисистемы или ее свободную энергию Гиббса в заданных температуре (T , К) и давлении (P , бар) запишем в составном виде:

$$G^0 = G_1^0 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6, \quad (9.5)$$

где

$$G_1^0 = \sum_j (g_{298}^u)_j x_j, \quad j \in L;$$

$$G_2 = RT \sum_j x_j \ln (x_j / X_\alpha), \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi,$$

$$X_\alpha = \sum_j x_j, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi \text{ и } L = \bigcup_\alpha l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi;$$

$$G_3 = RT \sum_j x_j \ln \gamma_j, \quad j \in L; \quad G_4 = \sum_j x_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j, \quad j \in L \setminus S_w^0;$$

$$G_5 = \sum_j x_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j, \quad j \in S_w^0; \quad G_6 = \sum_j x_j (G_{T,P}^0 - G_P^0)_j, \quad j \in L.$$

В функции (9.5) $(g_{298}^u)_j$ — неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала одного моля компонента A при 298,15 К и 1 атм; γ_j — коэффициент активности A_j^s при соответствующем выборе стандартного и отчетного состояния; $(G_T^0 - G_{298}^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала A_j^s в интервале 298,15 К и 1 атм; $(G_{T,P}^0 - G_P^0)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала A_j^s в интервале от $P = 1$ атм до P , бар при T , К; R — газовая постоянная.

Равновесный состав мультисистемы при заданных T и P находится путем минимизации выпуклой функции (9.5) на ограничениях (9.2)–(9.4). Таким образом, задача определения равновесного состава мультисистемы сводится к задаче выпуклого программирования на многограннике ограничений.

Покажем, что замена неизвестных истинных значений $(g_{298}^u)_j$ в функции (9.5) изобарно-изотермическим потенциалом образо-

¹⁰⁾ Предполагается, что вопрос о включении или исключении уравнения электронейтральности уже решен.

вания A_j^s из простых веществ A_k^r приведет к тому же результату, если решается задача физико-химического моделирования, поставленная как задача выпуклого программирования. Имеется в виду один и тот же результат относительно системы $x_j, j \in L$. Значения $x_j, j \in L$ в оптимальном решении будем обозначать $\hat{x}_j, j \in L$.

С помощью стехиометрических уравнений (9.1) выразим $(g_{298}^u)_j$ через изобарно-изотермические потенциалы простых веществ:

$$(g_{298}^u)_j = (\Delta G_{j298}^0)_j + \sum_k \nu_{jk} G_k^r, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K), \quad (9.6)$$

где $(\Delta G_{j298}^0)_j$ — стандартный изобарно-изотермический потенциал образования A_j^s из простых веществ A_k^r при 298,15 К и 1 атм; G_k^r — изобарно-изотермический потенциал одного моля простого вещества A_k^r при 298,15 К и 1 атм.

Общее число молей простых веществ в системе

$$b_k^r = \sum_j \nu_{kj} x_j, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K); \quad (9.7)$$

здесь $\nu_{kj} = \nu_{jk}, j \in L, k = 1, \dots, n(k)$. Следует отметить, что $b_e^r = 0$ по условию электронейтральности. Из условия сохранения баланса масс мультисистемы¹¹⁾ следует

$$\sum_k G_k^r b_k^r = C_G, \quad k = 1, \dots, n(K), \quad (9.8)$$

где $C_G = \text{const}$ для заданного b^r . Подставляя (9.7) в (9.8), получим

$$\sum_k G_k^r \left(\sum_j \nu_{kj} x_j \right) = C_G, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K). \quad (9.9)$$

Вместе с тем, умножая (9.6) на $x_j, j \in L$, и суммируя по j , получим

$$G_1^0 = \sum_j (g_{298}^u)_j x_j = \sum_j (\Delta G_{j298}^0)_j x_j + \sum_j x_j \sum_k \nu_{jk} G_k^r, \\ j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K).$$

Но так как

$$\sum_k G_k^r \sum_j \nu_{kj} x_j = \sum_j x_j \sum_k \nu_{jk} G_k^r = C_G,$$

то

$$G_1^0 = \sum_j (\Delta G_{j298}^0)_j x_j + C_G. \quad (9.10)$$

¹¹⁾ Пусть ν_{ri} — стехиометрический коэффициент, показывающий число молей простого вещества A_k^r в одном моле независимого компонента A_i^c .

Тогда $b_k^r = \sum_i \nu_{ri} b_i, k = 1, \dots, n(K); i = 1, \dots, n$.

По начальному условию задачи физико-химического моделирования $b_i = \text{const}, i = 1, \dots, n$, следовательно, и $b_k^r = \text{const}, k = 1, \dots, n(K)$.

Таким образом, приходим к принципиальному выводу. Замена $(g_{298}^u)_j$ на $(\Delta G_{f_{298}}^0)_j$, $j \in L$, изменяет функцию (9.5) на постоянное число C_G независимо от вектора решения: $x' = (x_1, \dots, x_j, \dots, \dots, x_{n(L)})$.

В геометрической трактовке подстановка $(\Delta G_{f_{298}}^0)_j$ вместо $(g_{298}^u)_j$, $j \in L$ сдвигает в $n(L) + 1$ -мерном евклидовом пространстве $E^{n(L)+1}$ выпуклую функцию (9.5) параллельно самой себе. Ее глобальный минимум, характеризующий условия термодинамического равновесия мультисистемы с ограничениями (9.2), (9.3) и (9.4), будет достигаться в одной и той же точке (или на одном и том же подмножестве точек) пространства $E^{n(L)}$. Иначе говоря, замена $(g_{298}^u)_j$ на $(\Delta G_{f_{298}}^0)_j$, $j \in L$, на вектор \hat{x} не влияет. Доказательство этого утверждения приведено в § 6 настоящей главы.

Оно используется также в § 10, посвященном анализу условий равновесия в открытых по Д. С. Коржинскому мультисистемах. Остальные составляющие функции (9.5) в принципе могут быть вычислены или оценены тем или другим способом. Так, γ_j компонентов водного раствора можно определить по достаточно надежным полуэмпирическим уравнениям, разработанным Г. Хельгесоном [Helgeson, 1969], Р. П. Рафальским (1973) и И. Л. Ходаковским (1975); γ_j компонентов твердых растворов — по комплексу методов Л. Л. Перчука (1970). Принципиальных затруднений не вызывает также оценка величин γ_j газов и значений $(G_T^0 - G_{298}^0)_j$ и $(G_{T,P} - G_T^0)_j$ минералов, воды (A_{jw}^s) и газов. До самого недавнего времени наименее разработанной была методика расчета величин $(G_{T,P} - G_T^0)_j$ компонентов водного раствора в докритической и закритической областях.

Однако сейчас получены существенные теоретические результаты, позволяющие с удовлетворительной для целей геохимии надежностью вычислять термодинамические характеристики компонентов водных растворов в области высоких температур и давлений [Helgeson, Kirkham, 1974а, б; Рыженко, 1974, 1977; Говоров, 1977б; Ходаковский, 1975]. Остается рассмотреть величину $(G_T^0 - G_{298}^0)_j$, $j \in S_w^0$ компонентов водного раствора. В отличие от минералов, газов и воды A_{jw}^s значения абсолютной энтропии большинства компонентов водного раствора не известны. Поэтому необходимо специально доказать, что использование в этом случае относительных энтропий и относительных теплоемкостей в расчетах $(G_T - G_{298}^0)_j$, так же как рассмотренная выше замена $(g_{298}^u)_j$ на $(\Delta G_{f_{298}}^0)_j$, не отразится на результатах решения задач физико-химического моделирования, поставленных как задачи выпуклого программирования на многограннике ограничений.

Приращений изобарно-изотермического потенциала одного моля компонента $A_{j,}^s$, $j \in S_w^0$ водного раствора в интервале 298,15 К

можно описать следующей формулой:

$$(G_T^0 - G_{298})_j = - (S_{298}^{abc})_j (T - 298) - \int_{298}^T dT \int_{298}^T \frac{(C_p^{abc})_j}{T} dT, \quad (9.11)$$

где $(S_{298}^{abc})_j$ — неизвестное значение абсолютной энтропии компонента $A_j^{(s)}$, $j \in S_w^0$, при 298,15 К и 1 атм; $(C_p^{abc})_j$ — неизвестное значение молярной теплоемкости A_j^s , $j \in S_w^0$, при температуре T , К и соответствующем выборе отчетного состояния для P . Например, $P = 1$ атм при $T < 398,15$ К и $P = P_{\text{насыщ}}$ при $T < 398,15$ К. Таким образом, будем в дальнейшем предполагать, что давление для $(C_p^{abc})_j$ соответствует давлению выбранного отчетного состояния $P_{\text{отсч}}$. Значения $(S_{298}^{abc})_j$ и $(C_p^{abc})_j$ любого компонента водного раствора равны:

$$(S_{298}^{abc})_j = (S_{298})_j + \Psi_j S_{298(\text{H}^+)}^{abc}, \quad (9.12)$$

$$(C_p^{abc})_j = (C_p)_j + \Psi_j C_{p(\text{H}^+)}^{abc}. \quad (9.13)$$

Здесь $(S_{298})_j$ относительная энтропия компонента A_j^s , $j \in S_w^0$, водного раствора при 298,15 К и 1 атм, вычисленная из условия равенства нулю стандартной относительной энтропии иона водорода H^+ : $S_{298(\text{H}^+)} = 0$; $(C_p)_j$ — относительная молярная теплоемкость A_j^s , $j \in S_w^0$, при температуре T , К и $P_{\text{отсч}}$, вычисленная из условия равенства нулю стандартной относительной молярной теплоемкости иона водорода при любой температуре T , К и $P_{\text{отсч}}$: $C_{p(\text{H}^+)} = 0$; $S_{298(\text{H}^+)}^{abc}$ — неизвестное значение абсолютной энтропии иона водорода в водном растворе при 298,15 К и 1 атм; $C_{p(\text{H}^+)}^{abc}$ — неизвестное значение абсолютной молярной теплоемкости иона водорода в водном растворе при T , К и $P_{\text{отсч}}$; Ψ_j — заряд компонента A_j^s , $j \in S_w^0$.

У К. М. Крисса и Дж. У. Коббла [Criss, Cobble, 1964] формула (9.12) приведена без вывода.

Стехиометрические уравнения (9.1) позволяют записать:

$$(S_{298}^{abc})_j = \Delta S_j^r + \sum_k^{n(k)-1} \nu_{jk} (S_{298}^{abc})_k + \nu_{je} S_e^{abc}; \quad (9.14)$$

$$(C_p^{abc})_j = \Delta C_p^r + \sum_k^{n(k)-1} \nu_{jk} (C_p^{abc})_k + \nu_{je} (C_p^{abc})_e, \quad (9.15)$$

где $(S_{298}^{abc})_j$ и $(C_p^{abc})_j$, $j \in S_w^0$ определены в формуле (9.12) и (9.13); ΔS_j^r — изменение энтропии в реакции образования компонента A_j^s , $j \in S_w^0$ из простых веществ A_k^c , $k = 1, \dots, n(K)$; $(S_{298}^{abc})_k$ — абсолютное значение энтропии простого вещества A_k^c при 298,15 К и 1 атм; ν_{je} — стехиометрический коэффициент при

A_e^r — электроны в водном растворе $e^-(p-p)$, рассматриваемом как простое вещество; S_e^{abc} — неизвестное абсолютное значение энтропии A_e^r при 298,15 К и 1 атм; ΔC_p^r — изменение молярной теплоемкости в реакции образования компонента A_j^s , $j \in S_w^0$ из простых веществ A_k^c , $k = 1, \dots, n(K)$; $(C_p^{abc})_h$ — абсолютное значение теплоемкости простого вещества A_k^c при T , К и $P_{отсч}$; $(C_p^{abc})_e$ — неизвестное абсолютное значение молярной теплоемкости электрона A_e^r в водном растворе при T , К и $P_{отсч}$.

Величины S_e^{abc} и $(C_p^{abc})_e$ можно выразить через ΔS_e^r и $(\Delta C_p^r)_e$ полуэлементарной реакции образования иона водорода из простых веществ — газообразного водорода $H_2(g)$ и электрона $e^-(p-p)$: $0,5H_2(g) = H^+(p-p) + e^-(p-p)$

$$S_e^{abc} = \Delta S_e^r + 0,5S_{H_2(g)}^0 - S_{298(H^+)}^{abc}; \quad (9.16)$$

$$(C_p^{abc})_e = (\Delta C_p^r)_e + 0,5(C_p^0)_{H_2(g)} - C_{p(H^+)}^{abc}. \quad (9.17)$$

В формулах (9.16) и (9.17) ΔS_e^r — изменение энтропии в реакции образования иона водорода из простых веществ $H_2(g)$ и $e^-(p-p)$ при 298,15 К и 1 атм; $(\Delta C_p^r)_e$ — изменение молярной теплоемкости в реакции образования иона водорода из простых веществ $H_2(g)$ и $e^-(p-p)$ при T , К и $P_{отсч}$; $S_{H_2(g)}^0$ — стандартная энтропия $H_2(g)$ при 298,15 К и 1 атм; $(C_p^0)_{H_2(g)}$ — теплоемкость $H_2(g)$ при T , К и $P_{отсч}$.

Подставляя (9.16) в (9.14), а (9.17) в (9.15), получим

$$(S_{298}^{abc})_j = \Delta S_j^r + \sum_h^{n(h)-1} \nu_{jh} (S_{298}^{abc})_h + \nu_{je} (\Delta S_e^r + 0,5S_{H_2(g)}^0 - S_{298(H^+)}^{abc}); \quad (9.18)$$

$$(C_p^{abc})_j = \Delta C_p^r + \sum_h^{n(h)-1} \nu_{jh} (C_p^{abc})_h + \nu_{je} ((\Delta C_p^r)_e + 0,5(C_p^0)_{H_2(g)} - C_{p(H^+)}^{abc}). \quad (9.19)$$

Из принятой нами унифицированной формы стехиометрических уравнений образования зависимых компонентов A_j^s из простых веществ A_{ck} (уравнение 9.1) следует правило: обратное по знаку значение стехиометрического коэффициента при $e^-(p-p)$ равно заряду зависимого компонента в каждом уравнении системы уравнений (9.1). Таким образом,

$$-\nu_{je} = \Psi_j, \quad j \in S_w^0 \quad (9.20)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} (S_{298}^{abc})_j = \Delta S_j^r + \sum_k^{n(k)-1} \nu_{jk} (S_{298}^{abc})_k - \Psi_j \Delta S_e^r - \\ - 0,5 \Psi_j S_{H_2(r)}^0 + \Psi_j S_{298(H^+)}^{abc}; \end{aligned} \quad (9.21)$$

$$\begin{aligned} (C_p^{abc})_j = \Delta C_p^r + \sum_k^{n(k)-1} \nu_{jk} (C_p^{abc})_k - \Psi_j (\Delta C_p^r)_e - \\ - 0,5 \Psi_j (C_p^0)_{H_2(r)} + \Psi_j C_{p(H^+)}^{abc}. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Нетрудно заметить, что последние два уравнения являются развернутой записью формул (9.12) и (9.13).

Пусть теперь температурные зависимости $(C_p)_j$ и $C_{p(H^+)}^{abc}$ аппроксимируются эмпирическими уравнениями:

$$\begin{aligned} (C_p)_j = (a_0)_j + (a_1)_j \cdot T + (a_2)_j T^{-2} + (a_3)_j T^{+2} + \\ + (a_4)_j T^{\frac{1}{2}} + (a_5)_j \cdot T^3; \end{aligned} \quad (9.23)$$

$$C_{p(H^+)}^{abc} = a_0^{H^+} + a_1^{H^+} T + a_2^{H^+} T^{-2} + a_3^{H^+} T^{+2} + a_4^{H^+} T^{1/2} + a_5^{H^+} T^3. \quad (9.24)$$

Далее с целью сокращения формул ограничимся эмпирическим представлением $(C_p)_j$ и $C_{p(H^+)}^{abc}$ по формулам (9.23) и (9.24) с одним членом: $(a_1)_j$ в (9.23) и $a_1^{H^+}$ в (9.24). Заметим, что конечный вывод не зависит от числа эмпирических коэффициентов, оставляемых в формулах (9.23) и (9.24). В этом можно легко убедиться, повторив все выкладки с полным набором эмпирических коэффициентов в формулах (9.23) и (9.24).

Принимая во внимание равенства (9.12) и (9.13), а также аппроксимации (9.23) и (9.24), запишем уравнение (9.11) в виде

$$\begin{aligned} (G_T^0 - G_{298}^0)_j = (-S_{298})_j (T - 298) - \Psi_j S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) - \\ - T M_1 (a_1)_j - \Psi_j T M_1 a_1^{H^+}, \end{aligned} \quad (9.25)$$

где M_1 — интегральная функция температуры [Темкин, Шварцман, 1948].

Умножая (9.25) на x_j и суммируя по $j \in S_w^0$, получаем

$$\begin{aligned} \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = - \sum_j (S_{298})_j (T - 298) x_j - \\ - S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) \sum_j \Psi_j x_j - T M_1 \sum_j (a_1)_j x_j - T M_1 a_1^{H^+} \sum_j \Psi_j x_j. \end{aligned} \quad (9.26)$$

По условию электронейтральности $\sum_j \Psi_j x_j = 0$, $j \in S_w^0$.

Тогда все члены в уравнении (9.26), содержащие сумму $\sum_j \Psi_j x_j$,

также будут равны нулю:

$$C_{S_w^0}^I = -S_{298}^{abc}(\text{H}^+) (T - 298) \sum_j \Psi_j x_j - T M_1 a_1^{\text{H}^+} \sum_j \Psi_j x_j = 0. \quad (9.27)$$

Последнее равенство доказывает, что использование относительной энтропии и относительной молярной теплоемкости компонентов водного раствора вместо неизвестных истинных значений энтропии и теплоемкости не сказывается на величине минимизируемой функции (9.5). Не будет отражаться на свободной энергии мультисистемы и включение в качестве зависимого компонента электрона e^- (р-р). Это следует из условия (9.4): $x_{j_e} = 0$. Результаты решения — вектор \hat{x} задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача выпуклого программирования, не зависят от того, что в качестве входных данных используются относительные изобарно-изотермические потенциалы, энтропия и теплоемкости компонентов водного раствора вместо их неизвестных истинных значений.

Формулы (9.26) и (9.27) были выведены из предположения, что $S_{298}(\text{H}^+) = 0$ и $C_{p(\text{H}^+)} = 0$. Мы, таким образом, опираемся на известное предложение Г. М. Наумова и др. (1971) о введении единой водородной шкалы, в которой, в частности при любой температуре $C_{p(\text{H}^+)}$ принимается равной нулю. Возникает естественный вопрос: к какому результату приведет выбор другой шкалы отсчета для $S_{298}(\text{H}^+)$ и $C_{p(\text{H}^+)}$. Например, вместо предположения $C_{p(\text{H}^+)} = 0$ при любой температуре можно использовать так называемую шкалу абсолютной теплоемкости иона водорода [Criss, Cobble, 1964]. В работе И. К. Карпова и др. (1971) термодинамические свойства компонентов водного раствора вычислены по значениям «абсолютной» теплоемкости иона водорода по данным К. М. Крисса и Дж. У. Коббла [Criss, Cobble, 1964].

Покажем, что выбор другой шкалы отсчета для $C_{p(\text{H}^+)}$ иона водорода, при котором его теплоемкость изменяется по температуре, даст тот же результат, что и предположение $C_{p(\text{H}^+)} = 0$.

$$\text{Пусть} \quad C_{p(\text{H}^+)}^{abc} = C_{p(\text{H}^+)}^y + C_{p(\text{H}^+)}^H, \quad (9.28)$$

здесь $C_{p(\text{H}^+)}^y$ — молярная теплоемкость иона водорода при T , K и $P_{\text{отст}}$, условно принимаемая за «абсолютное» значение;

$C_{p(\text{H}^+)}^H$ — неизвестная величина, разность $C_{p(\text{H}^+)}^{abc} - C_{p(\text{H}^+)}^y$.

Подставляя (9.28) в (9.22), получим

$$\begin{aligned} (C_p^{abc})_j &= \Delta C_p^r + \sum_k^{n(k)-1} \nu_{jk} (C_p^{abc})_k - \Psi_j (\Delta C_p^r)_e - \\ &- 0,5 \Psi_j (C_p^0)_{\text{H}_2(\text{r})} + \Psi_j (C_{p(\text{H}^+)}^y) + \Psi_j C_{p(\text{H}^+)}^H, \end{aligned} \quad (9.29)$$

$$\text{или} \quad (C_p^{abc})_j = (C_p^y)_j + \Psi_j C_{p(\text{H}^+)}^H, \quad (9.30)$$

где $(C_p^y)_j$ — молярная теплоемкость компонента A_j^z , $j \in S_w^0$, условно принимаемая за «абсолютную».

Температурную зависимость $(C_p^y)_j$ и $C_{p(H^+)}^H$, так же как $(C_p)_j$ и $C_{p(H^+)}^{abc}$ (см. уравнения (9.23) и (9.24)), аппроксимируем эмпирическими уравнениями. Чтобы не загромождать изложение, ограничимся уравнениями с одним коэффициентом a_1 , хотя те же выводы могут быть получены с эмпирическими уравнениями теплоемкости, состоящими из двух, трех и более членов:

$$(C_p^y)_j = (a_1^y)_j T; \quad (9.31)$$

$$C_{p(H^+)}^H = (a_1^{H^+})^H T. \quad (9.32)$$

Из равенств (9.12) и (9.30), аппроксимирующих уравнений (9.31) и (9.32) следует

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j = (-S_{298})_j (T - 298) - \Psi_j S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) - \\ - T M_1 (a_1^y)_j - \Psi_j T M_1 (a_1^{H^+})^H, \quad (9.33)$$

где M_1 определен в уравнении (9.25). Умножая (9.33) на x_j и суммируя по $j \in S_w^0$, получаем

$$\sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = - \sum_j (S_{298})_j (T - 298) x_j - S_{298(H^+)}^{abc} \times \\ \times (T - 298) \sum_j \Psi_j x_j - T M_1 \sum_j (a_1^y)_j x_j - T M_1 (a_1^{H^+})^H \sum_j \Psi_j x_j. \quad (9.34)$$

В уравнении (9.34)

$$- S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) \sum_j \Psi_j x_j - T M_1 (a_1^{H^+})^H \sum_j \Psi_j x_j = C_{S_w^0}^{II} = 0. \quad (9.35)$$

Пусть

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j^{OTH} = - (S_{298})_j (T - 298) - T M_1 (a_1)_j; \quad (9.36)$$

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j^{YCL} = - (S_{298})_j (T - 298) - T M_1 (a_1^y)_j; \quad (9.37)$$

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_{H^+}^{abc} = - S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) - T M_1 (a_1^{H^+}); \quad (9.38)$$

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_{H^+}^{YCL} = - S_{298(H^+)}^{abc} (T - 298) - T M_1 (a_1^{H^+}). \quad (9.39)$$

Сопоставляя равенство (9.26) с (9.36) и (9.38), равенство (9.34) с (9.37) и (9.39), находим

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j = (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{OTH} + (G_T^0 - G_{298}^0)_{H^+}^{abc} \Psi_j, \quad j \in S_w^0; \quad (9.40)$$

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j = (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{YCL} + (G_T^0 - G_{298}^0)_{H^+}^{YCL} \Psi_j, \quad j \in S_w^0. \quad (9.41)$$

Общая составляющая энергетического вклада компонентов водного раствора $j \in S_w^0$ в функции (9.4) в интервале 298,15 — T К будет

$$G_5 = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{отн}} x_j + \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_{\text{H}^+}^{\text{abc}} \Psi_j x_j; \quad (9.42)$$

$$G_5 = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{усл}} x_j + \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_{\text{H}^+}^{\text{усл}} \Psi_j x_j. \quad (9.43)$$

Последние члены равенств (9.42) и (9.43) равны нулю, поэтому

$$G_5 = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{отн}} x_j, \quad j \in S_w^0; \quad (9.44)$$

$$G_5 = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j x_j = \sum_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{усл}} x_j, \quad j \in S_w^0. \quad (9.45)$$

В практических расчетах входными термодинамическими данными компонентов водного раствора являются вычисляемые величины относительных или условных приращений изобарно-изотермических потенциалов в интервале 298,15 — T К, а не их истинные значения, как у компонентов твердых фаз, жидких растворов неэлектролитов и газовых смесей. Формулы (9.44) и (9.45) имеют исключительно важное значение для понимания особенностей термодинамических характеристик компонентов водных растворов электролитов, рассматриваемых отдельно и в суммарной комбинации. Несмотря на то, что истинное значение приращения изобарно-изотермического потенциала в интервале 298,15 — T К каждого зависимого компонента неизвестно, общая сумма произведений относительных или условных приращений на мольные количества зависимых компонентов оказывается равной истинному значению того энергетического вклада, который вносят в свободную энергию мультисистемы все зависимые компоненты водного раствора электролита. Этот вывод не зависит от выбора различных шкал отсчета иона водорода, хотя в общем случае

$$(G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{отн}} \neq (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{усл}}, \quad j \in S_w^0.$$

Особую роль формулы (9.44) и (9.45) играют в решении вопроса о возможности непосредственного сравнения химических потенциалов независимых и зависимых компонентов мультисистемы, получаемых как двойственное решение задачи минимизации функции (9.5) в различных температурах. К этому же вопросу примыкает проблема правильного выбора входных термодинамических данных в задачах расчета стабильного состава неизотермических мегасистем. На этих вопросах остановимся ниже, а сей-

час установим явный аналитический вид эмпирической функции свободной энергии мультисистемы, получаемой в результате преобразований функции (9.5).

Подставляя в функцию (9.5) равенства (9.10) и (9.42), получим

$$\begin{aligned}
 G^0 \equiv G^0(x) &= \sum_j (\Delta G_{f_{298}}^0)_j x_j + RT \sum_j x_j \ln \gamma_j + \\
 &+ RT \sum_j x_j \ln (x_j / X_\alpha) + \sum_j x_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j + \\
 &+ \sum_j x_j (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{отн}} + \sum_j x_j (G_T^0 - G_{298}^0)_{\text{H}^+}^{\text{abc}} \Psi_j + \\
 &+ \sum_j x_j \sum_k v_{jk} G_k^r, \quad j \in L \quad k = 1, \dots, n(k). \quad (9.46)
 \end{aligned}$$

Перенесем в одну сторону неизмеримые члены (9.46):

$$G^0 - G_G - C_{S_w^0}^I = G^a. \quad (9.47)$$

В (9.47) эмпирически определяемой величиной является $G^a \equiv G^a(x)$, представляющая разность G^0 и $(G_G + C_{S_w^0}^I)$. Ни G^0 , ни $(C_G + C_{S_w^0}^I)$ в отдельности не могут быть измерены. Как видно из (9.47), G^0 определяется только с точностью до аддитивной постоянной, величина которой зависит от выбранного уровня отсчета. Заметим, что к зависимости (9.47) можно было бы прийти, заменяя (9.42) на (9.43). В явном аналитическом выражении G^a запишется в следующем виде:

$$G^a = \sum_j (g_T)_j x_j + RT \sum_j x_j \ln (x_j / X_\alpha) + RT \sum_j x_j \ln \gamma_j, \quad (9.48)$$

где

$$(g_T^0)_j = (g_T^0)_j + (G_{T,P} - G_T^0)_j, \quad j \in L; \quad (9.49)$$

$$(g_T^0)_j = (\Delta G_{f_{298}}^0)_j + (G_T^0 - G_{298}^0)_j, \quad j \in L \setminus S_w^0; \quad (9.50)$$

$$(g_T^0)_j = (\Delta G_{f_{298}}^0)_j + (G_T^0 - G_{298}^0)_j^{\text{отн}}, \quad j \in S_w^0, \quad (9.51)$$

или

$$(g_T^0)_j = (\Delta G_{f_{298}}^0)_j + (G_T^0 - G_{298}^0)^y, \quad j \in S_w^0. \quad (9.52)$$

Во всех формулах и уравнениях настоящей работы, кроме этого раздела, из-за соображений простоты обозначений не употребляется уточняющий индекс «э» в G^a . Вместо G^a пишется G . Специально не отмечается и относительный характер величин $(G^0 - G_{298}^0)_j$ $j \in S_w^0$ — компонентов водного раствора электро-

литов. Излишний педантизм в обозначениях там, где он не продиктован существом изложения, кажется нам неуместным, тем более, что введенная структура теоретико-множественных обозначений природных мультисистем точно указывает принадлежность каждого индекса компонентов водных растворов. Тем не менее следует, конечно, помнить и знать, что в практических расчетах мы получаем не абсолютные значения термодинамических характеристик веществ, а их относительные значения, отсчитываемые от принятого уровня сравнения.

Рассмотрим теперь важнейший вопрос о возможности непосредственного сравнения химических потенциалов независимых и зависимых компонентов мультисистемы. Самостоятельный интерес представляет общий случай: сравниваются химические потенциалы независимых компонентов мультисистемы в двух равновесных состояниях, различающихся одновременно температурой, давлением и вектором мольных количеств независимых компонентов. Будем рассматривать, таким образом, равновесное состояние I: $T, K = T_1, P = P_{T_1}, b = b_{T_1}$ равновесное состояние II: $T, K = T_2, P = P_{T_2}, b = b_{T_2}$. Согласно (9.47),

$$G_{T_2}^0 = G_{T_2}^a + C_{G(T_2)} + C_{S_w(T_2)}^I, \quad (9.53)$$

$$G_{T_1}^0 = G_{T_1}^a + C_{G(T_1)} + C_{S_w(T_1)}^I. \quad (9.54)$$

В задачах физико-химического моделирования, поставленных как задачи выпуклого программирования, выполняются следующие равенства:

$$G_{T_2}^0(x_{T_2}) = (b_{T_2})'(u_{T_2}); \quad (9.55)$$

$$G_{T_1}^0(x_{T_1}) = (b_{T_1})'(u_{T_1}); \quad (9.56)$$

здесь $x_{T_2}, u_{T_2}, x_{T_1}, u_{T_1}$ — допустимые (удовлетворяющие условиям Куна — Таккера и принципу двойственности) векторы пары двойственных задач соответственно в условиях равновесия I и II.

Из равенств (9.53) — (9.56) следует

$$(b_{T_2})'(u_{T_2}) = G_{T_2}^a + C_{G(T_2)} + C_{S_w(T_2)}^I; \quad (9.57)$$

$$(b_{T_1})'(u_{T_1}) = G_{T_1}^a + C_{G(T_1)} + C_{S_w(T_1)}^I. \quad (9.58)$$

Поскольку $C_{G(T_2)}, C_{G(T_1)}, C_{S_w(T_2)}^I$ и $C_{S_w(T_1)}^I$ постоянны независимо от значения допустимых векторов x_{T_2} и x_{T_1} , то

$$G_{T_2}^a(x_{T_2})' = (b_{T_2})'u_{T_2}^a; \quad (9.59)$$

$$G_{T_1}^a(x_{T_1})' = (b_{T_1})'u_{T_1}^a. \quad (9.60)$$

Пусть v_{kj} — стехиометрический коэффициент, показывающий число молей простого вещества A_k^r в одном моле независимого компонента A_i^c . Тогда

$$b_k^r = \sum_i v_{ki} b_i, \quad k = 1, \dots, n(K), \quad i = 1, \dots, n,$$

и, учитывая равенства (9.8), (9.9), запишем:

$$C_G = \sum_j x_j \sum_k v_{jk} G_k^r = \sum_k G_k^r \sum_i v_{ki} b_i, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K), \\ i = 1, \dots, n. \quad (9.61)$$

Из (9.57)–(9.61) и равенства нулю крайних правых членов согласно (9.27) в (9.57) и (9.58) следует

$$(b_{T_2})'(u_{T_2}) = (b_{T_2})' u_{T_2}^{\circ} + (b_{T_2})' \left(\sum_k v_k G_k^r \right); \quad (9.62)$$

$$(b_{T_1})'(u_{T_1}) = (b_{T_1})' u_{T_1}^{\circ} + (b_{T_1})' \left(\sum_k v_k G_k^r \right), \quad (9.63)$$

где $(v_k)'$ = $(v_{k1}, \dots, v_{ki}, \dots, v_{kn})$ — вектор стехиометрических коэффициентов, определенный в формуле (9.61); u_{T_2} , u_{T_1} — n -мерные векторы действительных значений химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы (векторы двойственных решений); $u_{T_2}^{\circ}$, $u_{T_1}^{\circ}$ — n -мерные векторы эмпирических значений химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы, полученные в результате численного решения задачи физико-химического моделирования путем минимизации G° .

Согласно равенствам (9.62), (9.63)

$$u_{T_2} = u_{T_2}^{\circ} + \sum_k v_k G_k^r, \quad k = 1, \dots, n(K); \quad (9.64)$$

$$u_{T_1} = u_{T_1}^{\circ} + \sum_k v_k G_k^r, \quad k = 1, \dots, n(K). \quad (9.65)$$

Вычитая из (9.64) равенство (9.65), получим выражение для истинного приращения вектора химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы при изменении условий равновесия от I к II:

$$(u_{T_2} - u_{T_1}) = (u_{T_2}^{\circ} - u_{T_1}^{\circ}). \quad (9.66)$$

Мы установили принципиально важный факт: использование G° вместо G^0 обеспечивает непосредственное сопоставление химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы в условиях одновременного изменения температуры, давления и валового химического состава. Приращения химических потенциалов независимых компонентов, получаемые минимизацией функции G° , оказываются такими же, как при минимизации функции G^0 . Поэтому в геохимических и петрологических приложениях

ях двойственные решения задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача выпуклого программирования, дают истинное представление о характере, величине и направлении изменений химических потенциалов независимых компонентов мультисистемы в зависимости от изменения факторов состояния T, P и b .

Этот вывод приводит к другому важнейшему следствию. Результаты расчета стабильного состава стационарной неизотермической мегасистемы с помощью функции G^0 будут полностью совпадать с результатами расчета по неизвестной функции G^0 . Перераспределение независимых компонентов в неизотермических условиях определяется соотношением их химических потенциалов между собой и истинными значениями их приращений по температуре. Чтобы определить характер перераспределения вещества в неизотермической мегасистеме, минимизируем ее изобарно-изотермический потенциал, являющийся аддитивной суммой изобарно-изотермических потенциалов локально-равновесных участков в эмпирическом представлении G^0 .

Выясним теперь вопрос о возможности непосредственного сравнения химических потенциалов зависимых компонентов мультисистемы $A_j^s, j \in L$. Явное аналитическое выражение (9.53), (9.54) в виде (9.46) с учетом (9.42), (9.48) и (9.61) позволяет получить явные аналитические выражения также и для частных производных функций $G^0 = G^0 + C_G + C_{S_w}^I$ по $x_j, j \in L$:

$$\frac{\partial G^0}{\partial x_j} \equiv v_{j \in L}^0 = (\Delta G_{j_{298}}^0)_{j \in L} + (G_T^0 - G_{298}^0)_{j \in L \setminus S_w^0} + (G_T^0 - G_{298}^0)_{j \in S_w^0}^{\text{отн}} + (G_{T,P} - G_T^0)_{j \in L}; \quad (9.67)$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial x_j} \equiv v_j^G = \sum_k v_{jk} G_k^r, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K); \quad (9.68)$$

$$\frac{\partial C_{S_w}^I}{\partial x_j} \equiv v_j^{H^+} = (G_T^0 - G_{298}^0)_{H^+} \Psi_j, \quad j \in S_w^0. \quad (9.69)$$

Обозначим

$$\frac{\partial G^0}{\partial x_j} = v_j, \quad j \in L.$$

Истинное значение приращений химических потенциалов зависимых компонентов $A_j^s, j \in L$ при изменении условий равновесия от набора факторов состояния I к набору факторов состояния II

$$(v_j)_{T_2} - (v_j)_{T_1} = [(v_j^0)_{T_2} - (v_j^0)_{T_1}] + [(v_j^G)_{T_2} - (v_j^G)_{T_1}] + [(v_j^{H^+})_{T_2} - (v_j^{H^+})_{T_1}]. \quad (9.70)$$

Развернутое аналитическое представление (9.70) будет иметь вид

$$\begin{aligned}
 (v_j)_{T_2} - (v_j)_{T_1} = & \left[(G_{T_2}^0 - G_{298}^0) - (G_{T_1}^0 - G_{298}^0) \right]_{j \in L \setminus S_w^0} + \\
 & + \left[(G_{T_2}^0 - G_{298}^0)^{\text{отн}} - (G_{T_1}^0 - G_{298}^0)^{\text{отн}} \right]_{j \in S_w^0} + \left[(G_{T_2, P_{T_2}} - G_{T_2}^0) - \right. \\
 & \left. - (G_{T_1, P_{T_1}} - G_{T_1}^0) \right]_{j \in L} + \Psi_j \left[(G_{T_2}^0 - G_{298}^0)^{\text{abc}} - (G_{T_1}^0 - G_{298}^0)^{\text{abc}} \right]_{j \in S_w^0}.
 \end{aligned}
 \tag{9.71}$$

В (9.71) неопределимой величиной, когда $S_w^0 \neq \emptyset$, является последнее слагаемое. Химические потенциалы зависимых компонентов водных растворов определяются с точностью до неизвестной аддитивной составляющей, которая изменяется по температуре. Хотя сумма произведений этих составляющих на молярные количества зависимых компонентов $A_j^s, j \in S_w^0$ согласно (9.27) равна нулю и не оказывает влияния на величину функции (9.5), каждое слагаемое суммы в отдельности не обязательно равно нулю. В общем случае оказывается, что

$$(v_j)_{T_2} - (v_j)_{T_1} \neq (v_j^s)_{T_2} - (v_j^s)_{T_1}, \quad j \in S_w^0. \tag{9.72}$$

Таким образом, непосредственное сравнение $v_j^s, j \in S_w^0$, по температуре невозможно. Однако если температура постоянна, а изменяются давление и состав, то сопоставление $v_j^s, j \in S_w^0$, в двух разных условиях равновесия позволяет вычислить истинное приращение химического потенциала зависимого компонента водного раствора. Истинное приращение химического потенциала зависимого компонента по температуре удастся вычислить и в том случае, когда он не входит в подмножество S_w^0 , т. е. $A_j^s, j \in L \setminus S_w^0$. Если зависимый компонент водного раствора не имеет заряда ($\Psi_i = 0$), то из формулы (9.71) следует

$$(v_j)_{T_2} - (v_j)_{T_1} = (v_j^s)_{T_2} - (v_j^s)_{T_1}, \quad j \in \{j / j \in S_w^0, \Psi_j = 0\}.$$

Последнее равенство показывает, что химические потенциалы зависимых нейтральных компонентов водных растворов электролитов, вычисляемые методом минимизации свободной энергии в различных температурах, непосредственно сравнимы между собой. В данном случае приращение химического потенциала по температуре равно его действительному значению независимо от выбора шкалы иона водорода.

Проделанный анализ показывает всю важность дальнейших исследований по нахождению абсолютной шкалы теплоемкости иона водорода. Решение проблемы сравнения химических потенциалов зависимых компонентов водного раствора, несущих заряд в различных температурных условиях, связано с решением проблемы построения абсолютной шкалы теплоемкости водородного

иона и точного определения его абсолютной энтропии при 25°C и 1 атм. В этой связи весьма интересными и многообещающими являются результаты экспериментальных исследований Г. В. Аলেখина и др. [Alekhin e. a., 1977] по потенциометрическому определению термодинамических характеристик иона водорода в стационарных неизотермических условиях.

Выше мы исследовали условия замещения неизвестных истинных значений изобарно-изотермических потенциалов компонентов мультисистемы их эмпирическими аналогами по формуле

$$(g_T^u)_j = (\Delta G_{f,298}^0)_j + (G_T^0 - G_{298}^0)_j + (G_{T,P} - G_T^0)_j + \sum_k v_{jk} G_k^r, \\ k = 1, \dots, n(K), \quad j \in L, \quad (9.73)$$

где $(g_T^u)_j$ — неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала компонента A_j^s , $j \in L$ при T , K и P , бар. Однако возможно и другое эмпирическое представление $(g_T^u)_j$, когда стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования простых веществ принимаются равными нулю при всех температурах:

$$(g_T^u)_j = (\Delta G_{f,T}^0)_j + (G_{T,P} - G_T^0)_j + \sum_k v_{jk} (G_k^r), \quad j \in L, \quad k = \\ = 1, \dots, n(K), \quad (9.74)$$

где $(\Delta G_{f,T}^0)_j$ — стандартный изобарно-изотермический потенциал образования A_j^s , $j \in L$, из простых веществ A_k^r , $k = 1, \dots, n(K)$, при T , K и $P = 1$ атм; $(G_T^r)_k$ — неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала одного моля простого вещества A_k^r , $k = 1, \dots, n(K)$, при T , K и $P = 1$ атм.

Функция (9.5) согласно определению (9.74) теперь запишется в следующем виде:

$$G^0 = \sum_j (\Delta G_{f,T}^0)_j x_j + RT \sum_j x_j \ln x_j + RT \sum_j x_j \ln (x_j/X_\alpha) + \\ + \sum_j x_j (G_{T,P} - G_T^0)_j + \sum_j x_j \sum_k v_{jk} (G_T^r)_k, \quad j \in L, \quad k = 1, \dots, n(K). \quad (9.75)$$

Все члены функции (9.75), кроме последнего, относятся к измеримым величинам. Пусть

$$G_f = \sum_j x_j \sum_k v_{jk} (G_T^r)_k = \sum_k (G_T^r)_k \sum_i v_{ki} b_i, \quad (9.76)$$

где v_{ki} определен в формуле (9.61). Тогда $G^0 = G_f + C_f$, где

$$G_f = \sum_j (\Delta G_{f,T}^0)_j x_j + RT \sum_j x_j \ln \gamma_j + RT \sum_j x_j \ln (x_j/X_\alpha) + \\ + \sum_j x_j (G_{T,P} - G_T^0)_j, \quad j \in L. \quad (9.77)$$

Опираясь на равенства (9.75)—(9.77), легко выяснить возможности непосредственного сравнения относительных химических потенциалов зависимых и независимых компонентов мультисистемы, полученных в результате численной минимизации функции G_f , замещающей функцию G^0 в практических расчетах. Саму процедуру анализа мы опускаем, поскольку она совершенно аналогична процедуре анализа функции G^0 . Ограничимся изложением результатов анализа. Они сводятся к следующим.

1. Относительные химические потенциалы зависимых и независимых компонентов мультисистемы, полученные путем численной минимизации функции G_f , можно сравнивать между собой в изотермических условиях при изменении давления и состава. В этом случае приращения относительных потенциалов равны их абсолютным значениям.

2. Если относительные химические потенциалы зависимых и независимых компонентов рассчитаны для различных температур, то их непосредственное сопоставление невозможно. Температурное приращение не равно его истинному значению из-за эмпирически неизмеримого изменения $(G_T^r)_k$ по температуре в (9.76).

3. Использование функции G_f исключает возможность расчета стабильного перераспределения компонентов в неизотермических стационарных мегасистемах.

Эти три вывода ясно показывают, что в геохимических и петрологических приложениях использование функции $\Delta G_{f,T}^0$ приводит к существенному ограничению собственно термодинамического анализа условий равновесия и стабильности в мультисистемах и мегасистемах. Постоянный уровень отсчета изобарно-изотермических потенциалов простых веществ, принимаемый в функциях $\Delta G_{f,T}^0$ равным нулю независимо от изменения температуры, вносит дополнительную неопределенность во входные термодинамические данные физико-химических моделей. Эта неопределенность делает невозможным не изотермическое сопоставление химических потенциалов зависимых и независимых компонентов минеральных мультисистем и расчетов стабильного состава в стационарных неизотермических мегасистемах. Поэтому единственно серьезным аргументом в пользу выбора функции $\Delta G_{f,T}^0$ вместо g_T было бы отсутствие надежной термодинамической информации по температурным приращениям изобарно-изотермических потенциалов простых веществ. Но такая информация имеется. Приращения изобарно-изотермических потенциалов по температуре могут быть легко рассчитаны по известным значениям абсолютной энтропии и уравнениям теплоемкости простых веществ. Можно было бы сослаться на то обстоятельство, что функции $\Delta G_{f,T}$ приводятся в большинстве современных справочных руководствах, издающихся у нас и за рубежом, и широко используются в термодинамических расчетах в геохимии, химии и металлургии.

Функция g_T стала применяться в геохимии и петрологии только в последнее время [Карпов и др., 1971; Никольский, 1973; Говоров, 1970, 1977б; Коренбаум, 1970; Калинин, Кашик, 1968; Яновский, Менакер, 1975; Helgeson, Kirkham, 1974а, б]. Однако это соображение несущественно. Расчет функции g_T не представляет какой-либо проблемы, особенно с помощью ЭВМ. Главное и решающее значение имеет тот факт, что применение функции g_T в качестве входной величины в физико-химических моделях значительно расширяет возможности термодинамического анализа природных процессов минералообразования.

Во-первых, использование функции g_T позволяет производить сопоставление по температуре химических потенциалов зависимых и независимых компонентов природных мультисистем. Во-вторых, с помощью функции g_T можно ставить и численно решать задачи физико-химического моделирования на перераспределение вещества в стабильных стационарных неизотермических мегасистемах. В-третьих, функция g_T оказывается наиболее удобной формой эмпирического представления термодинамической информации при построении эволюционной системы термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ, согласованных с мировыми данными экспериментальной петрологии.

Итак, мы закончили обсуждение вопросов, связанных с заменой неизвестных истинных значений изобарно-изотермических потенциалов минералов и других веществ их эмпирическими аналогами в задачах физико-химического моделирования природных процессов минералообразования, поставленных как задачи математического программирования. Осталось сделать еще одно замечание. С целью упрощения аналитических выражений, что значительно облегчает теоретический анализ уравнений, построение алгоритмов и машинных программ, а также с целью приведения числовых данных физико-химических моделей к безразмерным величинам, функция (9.5) и ее эмпирический аналог — функция (9.48) обычно делятся на множитель RT . Поэтому следует помнить, что в таких случаях двойственное решение задачи минимизации функции (9.48) соответствует не химическим потенциалам независимых компонентов, а химическим потенциалам, деленным на множитель RT . Умножая двойственные решения на RT , получаем при необходимости химические потенциалы независимых компонентов в натуральном выражении. Такая операция восстановления должна предусматриваться в программах расчета химических равновесий мультисистем методом минимизации свободной энергии. В программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6» (гл. II наст. работы) во всех основных режимах выдачи конечных результатов расчета химических равновесий в мультисистемах на печать приводятся как двойственные решения в задаче минимизации функции (9.48), так и эти же двойственные решения, умноженные на множитель RT .

§ 10. Условия стабильности и равновесия в мегасистемах и открытых по Д. С. Коржинскому системах

Будем говорить об открытых системах, т. е. системах, которые обмениваются веществом со своим окружением. Капли дождевой воды, поверхности различных водоемов, верхняя, хорошо аэрируемая часть почвы, коррозионная пленка металлов, корка выветривания на скальных горных породах, платина бронзовых статуй, водные растворы в открытых лабораторных пробирках или химико-технологических установках, изливающийся термальный источник или источник минеральных вод, — все эти системы открыты к газовым компонентам атмосферы: кислороду, углекислому, азоту, газообразной воде. Равновесное содержание газовых компонентов в открытых системах определяется их парциальными давлениями (точнее, их химическими потенциалами в земной атмосфере) и содержаниями других компонентов открытых систем, которые не входят в состав атмосферы: кремния, алюминия, магния, железа, калия, натрия, кальция, меди и т. д.

Системы, открытые к земной атмосфере, — наиболее простые и наглядные примеры открытых систем. В практическом отношении они имеют исключительное значение, поскольку основная среда жизнедеятельности человека — поверхность Земли. Но с термодинамической точки зрения этими примерами иллюстрируется только один частный вид открытых систем. Любая система, рассматриваемая совместно со своим окружением, с которым она обменивается веществом, является открытой. Участок поверхности морского дна — система, открытая к компонентам морской воды, внутренняя поверхность трубопровода отопительной системы — к потоку нагретой воды с растворенными в ней солями, кислотами и газами, подземные сталактитовые образования — к угленасыщенной атмосфере карстовых пещер.

Во всех примерах открытые системы рассматриваются по отношению к окружающей среде — внешнему резервуару. Предполагается, что сама открытая система не оказывает никакого влияния на резервуар. Напротив, резервуар «устанавливает» равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают объективно, когда происходит обмен вещества между двумя несоизмеримыми по величине системами. Но могут быть, конечно, и чисто формальные поводы рассматривать открытую систему относительно неизменного резервуара, например, соображения удобства термодинамического анализа или расчета.

В общем случае структура открытых систем может быть значительно сложнее. Она не сводится к объединению только двух систем: собственно открытой системы и ее окружения, под которым подразумевается резервуар постоянного состава. Например, представим себе большую составную термодинамическую систему, объединяющую несколько «равноправных» открытых систем, обмен веществом между которыми происходит таким образом,

что в принципе может изменяться состав каждой открытой системы.

Чтобы дать общее, детальное и точное математическое представление модели открытых систем, введем некоторые новые понятия и сформулируем принципы, с помощью которых анализ равновесия закрытых систем распространяется на открытые системы. Сейчас же, оставаясь в рамках словесного, «нематематического» изложения, сформулируем основную проблему — построение такой математической модели, которая давала бы возможность практически рассчитывать на ЭВМ перераспределение вещества в открытых системах и их совокупностях.

Забегая вперед, скажем, что если равновесный состав системы относительно всех независимых компонентов известен, то независимо от того, открыта система или закрыта, равновесное распределение ее зависимых компонентов рассчитывается по обычной «закрытой» схеме. Никаких затруднений здесь не возникает. Открытая система рассматривается как закрытая, в которой известны мольные количества всех независимых компонентов. Проблема возникает тогда, когда конечное равновесное распределение независимых компонентов в открытых системах по условиям задачи неизвестно и его следует определить. То есть начальные условия задачи задаются таким образом, что только в конечном решении выясняется направление и степень перераспределения вещества из одной системы в другую. Например, допускаем, что на поверхности планеты Венеры могут изливаться базальты, а во что они превратятся, соприкоснувшись с ее атмосферой, следует определить. Практическая важность таких задач во всех областях приложения химической термодинамики огромна.

Насколько известно автору, в «чистой» физикохимии проблема математического описания и расчета равновесия в открытых системах специально не рассматривалась. Обычно открытые системы сводят к закрытым и только в простейших случаях в расчетах учитывают влияние внешней среды путем фиксации парциального давления отдельных газов. В геохимии и петрологии открытым системам посвящено огромное число публикаций.

Основополагающее значение имеют работы Д. С. Коржинского (1969). Им выдвинуто и обосновано положение об открытых системах с вполне подвижными компонентами; сформулирован феноменологический принцип дифференциальной подвижности и локального (локально-мозаического) равновесия; введено понятие инертных и вполне подвижных компонентов; обобщено классическое понятие системы на естественные и теоретические старые формулировки о независимых термодинамических параметрах систем — факторах их равновесия; посредством преобразования Лежандра выведены термодинамические характеристические функции открытых систем с вполне подвижными компонентами; доказано, что число фаз в открытых системах не может быть больше числа независимых инертных компонентов. Учение

Д. С. Коржинского об открытых системах занимает центральное место во всех приложениях химической термодинамики к природным процессам минералообразования.

Вместе с тем Д. С. Коржинским, его учениками и последователями не построена детальная термодинамическая модель открытой системы, рассматриваемой не изолированно, а как целостный физико-химический и математический объект со своим окружением — другими системами или внешним резервуаром. Не найдена непосредственная связь между математической структурой термодинамической модели совокупности открытых систем и понятиями вполне подвижных и инертных компонентов. Остался нерешенным вопрос о вычислении химических потенциалов вполне подвижных компонентов, когда открытая система окружена не большим резервуаром, а другими открытыми системами соизмеримой величины. Не учитывалось то обстоятельство, что инертные компоненты также способны к перемещению, пусть в ограниченных пределах. Вопрос же о том, как проводить с помощью ЭВМ физико-химическое моделирование в открытых системах, даже не поднимался...

Критические высказывания в адрес концепции Д. С. Коржинского об открытых системах во многом связаны (помимо случаев явного непонимания существа проблемы) именно с отсутствием у Д. С. Коржинского адекватного отражения детальной термодинамической структуры открытых систем в соответствующих математических конструкциях.

В рамках тех формальных изобразительных средств, которые использовал Д. С. Коржинский, — частные производные и простые дифференциальные уравнения — трудно, если вообще возможно, дать содержательное описание термодинамических моделей систем открытого типа, ориентированное на применение ЭВМ. Впрочем, повторяем, такая задача Д. С. Коржинским не ставилась. Необходимость нового описания термодинамических моделей природных мультисистем, будь они закрытые или открытые, возникла лишь в последнее время, когда геохимии и петрологии столкнулись с проблемой расчета сложных химических равновесий. Раньше эта проблема просто не осознавалась во всей полноте. Термодинамический анализ замыкался на построении или «отстраивании» соответствующих диаграмм. Но обращение к ЭВМ неизбежно вынуждает искать более выразительные средства формального математического представления физико-химических моделей. Без этих средств практически невозможно поставить, а затем численно решить задачу определения равновесного распределения зависимых компонентов не только в закрытых мультисистемах, но и в более общем случае — задачу на перераспределение вещества в открытых мультисистемах. Покажем, что с помощью конструкций математического программирования удастся дать ясное, хорошо обозримое, функциональное описание физико-химических моделей открытых систем различного типа

как интегрального единства локально-равновесных участков совокупности систем с инертными и вполне подвижными компонентами. Таким образом, мы построим термодинамическую модель открытых систем в терминах и понятиях математического программирования.

Вначале определяется основное понятие — мегасистемы как совокупности открытых систем в стационарных условиях — и формулируются принципы, позволяющие распространить понятие локального равновесия на понятие стабильности мегасистемы. Далее, исходя из математических условий (условия Куна — Таккера) минимума выпуклого термодинамического потенциала мегасистемы на выпуклом многограннике ограничений, дается интерпретация химических потенциалов инертных и вполне подвижных компонентов как двойственных решений задачи выпуклого программирования. С помощью аппарата двойственности вводится и обосновывается также понятие стационарного потенциала.

Далее рассматривается частный, но практически очень важный случай открытых систем, взаимодействующих с неизменным по составу резервуаром. Приводится двухэтапная схема решения задач равновесия в таких системах. В конце параграфа рассмотрен численный пример.

Стабильность в мегасистемах. Геолог, наблюдающий в поле тесное переслаивание термодинамически несовместимых метаморфических пород, например микроклиновых гнейсов с гранат-мусковит-дистеновыми сланцами¹², неизбежно приходит к выводу о неравновесности природных мегасистем. Под мегасистемой¹³ будем понимать совокупность природных стационарных минеральных систем, представленных различными породами, которые отделены друг от друга естественными границами раздела. Мегасистемами могут быть жила пегматита с вмещающими ее породами, гетерогенная толща флишоида, единая система метасомати-

¹² Микроклиновые гнейсы термодинамически несовместимы с гранат-мусковит-дистеновыми сланцами в большинстве типов регионального метаморфизма. В Мамском пегматитовом поле эти породы размежеваны буферными прослойками крупночешуйчатых двухслюдяных сланцев с гранатом [Карпов, 1965].

¹³ Термин предложен Ф. А. Летниковым. Ранее Дж. Томпсон (1963) уже использовал в описательных целях термин «мегасистема», подразумевая под ней большую закрытую систему, состоящую из собственно открытой системы и ее окружения. Чтобы не вводить нового термина, можно было бы писать не о мегасистемах, состоящих из систем, а просто о системах, распадающихся на подсистемы. Введение термина «мегасистема», по нашему мнению, оправдано тем, что ему здесь придается более общий смысл. Если рассматривать совокупность горных пород, то каждая отдельная горная порода термодинамически характеризуется именно как индивидуальная минеральная система, а не как подсистема. Под последним термином обычно подразумевается часть какой-то системы, не имеющая естественных границ раздела. Термин «подсистема» мы используем в § 12, где рассматриваются обратные физико-химические задачи как задачи расчета химического равновесия в открытых по Д. С. Коржинскому системах.

ческих зон и интрузивное тело гранита с контактовым ореолом. Однако не обязательно, чтобы мегасистема состояла из совокупности горных пород, термодинамически характеризующихся как совокупность различных стационарных минеральных систем. Мегасистема может состоять из одной стационарной системы. Такой мегасистемой может быть назван достаточно большой объем горной породы, в которой во время процессов минералообразования существовали постоянные градиенты температуры и давления, запечатленные градиентом химического состава породы без появления в ней новых границ фазового раздела. Например, минеральный состав гранитного штока однороден: кварц, полевые шпаты, биотит. Но от одного участка к другому количественные соотношения этих минералов и состав полевых шпатов, биотита непрерывно меняются.

Другим примером мегасистемы, состоящей из одной системы, может служить стационарная система застойного озерного водоема, где вертикальному разрезу с поверхности до дна устанавливается стационарный режим распределения физико-химических характеристик водного раствора (парциальное давление CO_2 , окислительно-восстановительный потенциал, значения pH, концентрации растворенных компонентов), поддерживаемый, с одной стороны, земной атмосферой, с другой — скоростью накопления и сгорания органики. В таких стационарных мегасистемах независимо от того, состоят они из совокупности систем или из одной стационарной системы, можно выделить конечный, непрерывный и последовательный ряд составляющих ее участков, в пределах которых с достаточной для целей геохимии и петрологии точностью можно пренебречь различием интенсивных термодинамических параметров. Конкретное представление мегасистемы определяется задачей исследования.

Стационарные мегасистемы характеризуются постоянными во времени градиентами факторов состояния. Они стабильны, если при заданном распределении факторов их состояния (в число которых наряду с обычными термодинамическими факторами включаются дополнительные параметры и ограничения, характеризующие распределение термодинамических факторов в объеме мегасистемы) им соответствует минимальное значение термодинамического потенциала. Далее рассматриваются именно стационарные стабильные мегасистемы.

Проблема построения физико-химических моделей стабильных стационарных мегасистем, бесспорно, относится к числу фундаментальных теоретических проблем современной геохимии и петрологии. Конструктивное решение этой проблемы привело бы к существенному расширению области приложения методов феноменологической термодинамики при изучении физико-химических процессов природного минералообразования, поскольку класс явлений, описываемый в рамках стабильных стационарных моделей, значительно шире класса явлений, рассматриваемых равновесны-

ми термодинамическими моделями. Важно также и то, что при количественном изучении физико-химических моделей стабильных стационарных мегасистем мы полностью опираемся на «равновесные» термодинамические данные без привлечения кинетических параметров, численные значения которых обычно неизвестны. Единственное, с чем сразу же приходится считаться,— необходимость введения в исходные условия модели дополнительных условий, характеризующих детальную внутреннюю структуру мегасистемы, что ставит определенные проблемы, когда речь идет о численной реализации физико-химических моделей на ЭВМ.

Совершенно очевидно, что более полную физико-химическую модель отдельной минеральной системы можно получить лишь на основе дополнительной информации о ее физико-химической «среде», т. е. на уровне целой мегасистемы. Например, чтобы термодинамически исследовать вопрос о возможности перераспределения (накопления или уменьшения) какого-либо элемента в данном пласте осадочной породы во время регионального метаморфизма, следует обязательно учитывать, с какими другими осадочными породами она контактирует. Модель мегасистемы будет включать систему данной осадочной породы и системы двух смежных осадочных пород — подстилающей и перекрывающей.

Несмотря на всю важность проблемы обобщения термодинамического подхода в геохимии и петрологии на мегасистемы, трудно назвать работу с такой постановкой задачи, которую можно было бы численно решать на ЭВМ с учетом той количественной термодинамической информации, которой объективно располагает к настоящему времени геохимия и петрология.

Значение стационарных условий в природных процессах минералообразования, связанных с анизотропным распределением давлений, рассматривалось с общих термодинамических позиций Г. Рамбергом (Ramberg, 1952) и В. А. Николаевым (1960). В известной работе Дж. Томпсона (1963) выдвинуто петрологически очень важное положение, связывающее вполне подвижное (в смысле Д. С. Коржинского) поведение воды в эндогенном минералообразовании с ее диффузионным перераспределением в поле стационарных градиентов температуры и давления. Дж. Томпсон вывел также аналитическое выражение для потенциала компонента, находящегося в геотермическом поле Земли (формула (57а) цит. работы), в зависимости от непрерывного изменения давления и температуры. В работах Г. Рамберга, В. А. Николаева и Дж. Томпсона постановка проблемы ограничена анализом общей взаимозависимости термодинамических параметров. В них не ставилась задача построения достаточно детальной и строгой термодинамической модели стабильных стационарных мегасистем, пригодной для качественного и количественного изучения физико-химических процессов минералообразования. Предлагаем оригинальное решение поставленной проблемы.

Общая постановка задачи физико-химического моделирования в мегасистемах опирается на следующие основные предпосылки.

1. Мегасистемы стационарны и стабильны. В стационарном стабильном состоянии термодинамический потенциал мегасистемы минимален.

2. В мегасистеме можно выделить конечное число локально-равновесных участков. Каждая система мегасистемы состоит из нескольких участков, а может состоять и из одного.

3. Имеется петрологическая и геохимическая информация, позволяющая выделить среди независимых компонентов каждого локально-равновесного участка потенциально инертные и вполне подвижные компоненты.

4. Известны общий баланс вполне подвижных компонентов в объеме всей мегасистемы или ее отдельных частей, состоящих не менее чем из двух локально-равновесных участков, и баланс масс инертных компонентов по каждому участку. Кроме того, предполагаются известными возможные пределы перераспределения инертных компонентов в каждом или только в нескольких участках мегасистемы, что отмечается наложением двусторонних ограничений на их содержание. Таким же образом вводится информация, ограничивающая нижние и верхние пределы содержания вполне подвижных компонентов.

Чтобы избежать и предупредить возможные недоразумения, нужно специально остановиться на вопросе употребления в дальнейшем терминов «инертный» и «вполне подвижный» компоненты. Условимся, что в строгом термодинамическом смысле мы будем следовать однозначным определениям Д. С. Коржинского. Инертный компонент в строгом термодинамическом смысле — это компонент, мольные количества которого являются факторами равновесия мультисистемы. Во многих физико-химических моделях привлечение накопленной ранее геохимической и петрологической информации и опыта специалиста позволяет совершенно точно, не приступая к расчету на ЭВМ, разграничить компоненты на инертные и вполне подвижные в строгом термодинамическом смысле.

Но в общем случае, переходя к совокупностям открытых систем, нельзя заранее безошибочно предугадать, какие компоненты будут инертными в строгом термодинамическом смысле, а какие вполне подвижными. Как те, так и другие по условиям задачи обладают потенциальной возможностью к перемещениям (перераспределение, миграция) в заданных пределах. Ответ же на вопрос — какие компоненты после реализации такой возможности приобретут статус инертных или вполне подвижных в строгом термодинамическом смысле — может быть получен только решением задачи физико-химического моделирования на ЭВМ. Поэтому следует учитывать в дальнейшем, что мы не отождествляем способность компонентов к перемещению с их термодинамически-

ми свойствами инертности и вполне подвижности. Хотя дифференциальная способность компонентов к перемещению в открытых системах мегасистемы в целом и связана с их термодинамическим режимом, относительно инертного и вполне подвижного состояния прямой корреляции здесь нет. Способность компонента к перемещению еще не свидетельствует о его вполне подвижности в смысле Д. С. Коржинского.

Вместе с тем, чтобы не загромождать текст усложненной терминологией и пространными уточнениями, мы не будем в каждом случае специально оговаривать, какой именно смысл вкладывается в термины «инертный» и «вполне подвижный компонент»: строгий термодинамический смысл Д. С. Коржинского или только указание на то, что компоненты разграничиваются на две группы по признаку их потенциальной возможности быть в конечном решении задачи инертными или вполне подвижными в строгом термодинамическом смысле. Полагаем, что значение терминов может быть легко понято из контекста. В ряде случаев, там, где это уместно, будем употреблять нейтральные выражения: вместо «инертные» и «вполне подвижные» компоненты писать «инертные» и «подвижные» компоненты.

Введем обозначения, следуя разработанной ранее унифицированной системе теоретико-множественной интерпретации физико-химических моделей природных мультисистем (см. § 4 наст. главы): $Q = \{1, \dots, q, \dots, n(Q)\}$ — конечное множество локально-равновесных участков мегасистемы; $n(Q)$ — число участков в мегасистеме. Далее символ $n(Z)$ будет обозначать число элементов в любом конечном множестве Z ; T_q, P_q — температура и общее давление в участке q . $(b1^q)' = (b1_1^q, \dots, b1_{n(N1_q)}^q)$, $(b2^q)' = (b2_1^q, \dots, b2_{n(N2_q)}^q)$ — векторы мольных количеств соответственно инертных и вполне подвижных независимых компонентов в участке q (верхний штрих — транспонирование): $n(N1_q), n(N2_q)$ — число элементов в векторах $b1^q$ и $b2^q$, $N1_q, N2_q$ — подмножества инертных и вполне подвижных независимых компонентов в участке q ;

$$A1^q = \|a1_{ij}^q\| \quad (i \in N1_q, j \in L_q),$$

$$A2^q = \|a2_{ij}^q\| \quad (i \in N2_q, j \in L_q);$$

$A1^q$ и $A2^q$ — матрицы стехиометрических коэффициентов, показывающих число молей инертных и вполне подвижных независимых компонентов в зависимых компонентах мультисистемы участка q ; L_q — подмножество зависимых компонентов и однокомпонентных фаз мультисистемы участка q . Под мультисистемой подразумевается список зависимых компонентов и фаз, которые потенциально могут присутствовать в локально-равновесном участке (см. § 3 наст. главы).

Термодинамический потенциал мегасистемы равен сумме изобарно-изотермических потенциалов составляющих ее локально-равновесных участков:

$$G^{\Omega}(x) = \sum_q G^{(q)} \quad q \in Q,$$

где $x' = ((x^1)'), \dots, (x^q)', \dots, (x^{n^{(q)}})'$ и $(x^q)' = (x_1^q, \dots, x_j^q, \dots, x_n^q(L_q))$ — вектор мольных количеств зависимых компонентов мультисистемы участка q .

Вектор независимых компонентов мегасистемы — вектор y — раскрывается следующим образом:

$$y' = ((y_1^1)'), (y_2^1)', \dots, (y_1^q) (y_2^q)', \dots, (y_1^{n^{(q)}})', (y_2^{n^{(q)}})',$$

где $y_1^q \equiv b_1^q$ и $y_2^q \equiv b_2^q \quad g \in Q$.

Тождественная замена обозначающих символов подчеркивает очень важное обстоятельство, на которое сразу же следует обратить внимание. Записывая символы b_1^q и b_2^q , мы тем самым указываем на строгую фиксацию мольных количеств инертных и вполне подвижных независимых компонентов в исходных условиях задачи физико-химического моделирования. Если же независимые компоненты обозначаются символами y_1^q и y_2^q , то их мольные количества должны быть определены решением задачи математического программирования. Иначе говоря, только когда инертный компонент полностью инертен, он обозначается символом b_1^q . В общем же случае в решении задачи математического программирования определяются мольные количества инертных и вполне подвижных независимых компонентов — векторы y_1^q и y_2^q . Полной «инертности» и «подвижности» компонентов в природе не существует. Следует всегда учитывать относительность этих понятий, если речь идет не о предельных, идеальных моделях.

В разнообразных физико-химических моделях мегасистем можно, помимо наложения глобальных и локальных ограничений на балансы масс вполне подвижных компонентов, вводить и одно- или двусторонние ограничения на пределы допустимых колебаний содержаний y_1^q и y_2^q . Читатель не должен пропускать это принципиальное замечание. Из него видно, что мы не ограничиваем себя требованием предельной инертности вектора инертных компонентов. Изобразительные средства математического программирования позволяют с достаточной детальностью отразить в математических конструкциях термодинамических моделей мегасистем относительность потенциальной инертности и подвижности компонентов, что трудно сделать другими средствами формального математического представления.

Рассмотрим подробнее структуру термодинамического потенциала мегасистемы $G^{\Omega}(x) \equiv G^{\Omega}$. Он, как уже указывалось выше, равен сумме изобарно-изотермических потенциалов локально-равновесных участков мегасистемы, или, что то же самое, сумме про-

изведений мольных количеств всех зависимых компонентов мегасистемы на их потенциалы: $G^q = x'v_x$; здесь v_x — вектор химических потенциалов зависимых компонентов мегасистемы $v'_x = ((v')', \dots, (v^q)', \dots, (v^{n(Q)})')$, где $(v^q)' = (v_1^q, \dots, v_j^q, \dots, v_{n(L_q)}^q)$; $v_j^q = c_j^q + \ln(x_j^q/X_\alpha^q)$; $X_\alpha^q = \sum_j x_j^q$, $j \in l_\alpha^q$, $\alpha \in \Phi^q$;

l_α^q — подмножество зависимых компонентов в участке q в фазе α ;
 Φ^q — подмножество фаз мультисистемы в участке q ;

$$c_j^q = \frac{g_j^q}{RT^q} + \ln \gamma_j^q, \quad j \in L_q;$$

g_j^q — изобарно-изотермический потенциал одного моля зависимо-го компонента в участке q при соответствующем выборе стандартного и отсчетного состояния; γ_j^q — коэффициент активности компонента j ; R — универсальная газовая постоянная; T^q — температура участка q в К. Пусть

$$n(N_E) = \sum_q n(N_{1q}) + \sum_q n(N_{2q}), \quad q \in Q.$$

Если теперь вектор v_x расширить введением $n(N_E)$ нулевых элементов, соответствующих $n(N_E)$ элементам вектора, то

$$y = ((y1^1)', (y2^1)', \dots, (y1^q)', (y2^q)', \dots, (y1^{n(Q)})', (y2^{n(Q)})'),$$

где $x'v_x = z'v_{xy}$, $z' = ((x)', (y)'), (v_{xy})' = ((v_x)')(v_y)'$,

$$(v_y)' = \overleftarrow{n(N_E)} \longrightarrow (0, \dots, 0, \dots, 0).$$

Следовательно, $G^q(x) = G^q(z) = G^q$, поскольку $y'v_y = 0$.

Возникает естественный вопрос: зачем понадобились эти подготовительные манипуляции с векторами x и v_x ? Сделаем по ходу изложения краткое отступление и постараемся в общих чертах объяснить наши намерения. Расширение вектора x и v_x , как будет видно далее, преследует вполне определенную и важную цель. Благодаря «честной игре» с символами мы в конечном итоге строим такую математическую конструкцию задачи минимизации термодинамического потенциала мегасистемы, в которой композиция структурных элементов с графической наглядностью будет изображать глубокую взаимосвязь математических иероглифов термодинамических понятий и объектов физико-химической модели мегасистем с вполне подвижными и инертными компонентами, зависимыми и независимыми, с одно- и двусторонними ограничениями на пределы их возможного изменения. Из этой же конструкции, переписанной в виде двойственной задачи, автоматически следует термодинамическая интерпретация химических потенциалов и других свойств мегасистемы.

Можно сказать, предваряя последующее содержание, что главным элементом новизны настоящей работы как раз и является найденный нами способ изображения стабильной стационарной

В матрице $A: A1^q = \|a1_{ij}^q\| (i \in N1_q, j \in L_q); A2^q = \|a2_{ij}^q\| (i \in N2_q, j \in L_q)$ — подматрицы стехиометрических коэффициентов, показывающих число молей инертных и вполне подвижных компонентов в зависимых компонентах и фазах участка q ; E — единичные матрицы соответствующей размерности. Обобщенная структура матрицы A легко запоминается, если выделить в ней сплошными линиями наиболее характерные блоки и пронумеровать их. Цифры в квадратах указывают номер блока.

В определении множества Ω векторы $\underline{y}1^q, \underline{y}2^q, \overline{y}1^q$ и $\overline{y}2^q$ — это нижние и верхние ограничения на молярные количества инертных и вполне подвижных независимых компонентов в участке q . Читатель еще раз должен обратить внимание на эти ограничения, которые допускают перераспределение инертных и вполне подвижных компонентов в заданных пределах. Вектор z определен выше. Вектор b_z имеет следующую структуру:

$$(b_z)' = (0, \dots, 0, \overset{\longleftarrow n(N_E) \longrightarrow}{\dots}, 0, (b1)', (b2)'),$$

где $b1$ и $b2$ — это $n(N1)$ - и $n(N2)$ -мерные векторы общего числа молей независимых инертных и вполне подвижных компонентов мегасистемы. Числа $n(N1)$ и $n(N2)$ соответственно равны:

$$n(N1) = \max_q n(N1_q), \quad q \in Q,$$

$$n(N2) = \max_q n(N2_q), \quad q \in Q,$$

т. е. размерности векторов $b1$ и $b2$ равны размерностям векторов $b1^q$ и $b2^q$ в тех участках мегасистемы, где число инертных и вполне подвижных независимых компонентов максимально.

Включение в ограничительные условия векторов $b1$ и $b2$ позволяет выявить термодинамический смысл двойственного решения, соответствующего этим ограничениям, что станет ясно из записи двойственной задачи, которая будет сделана ниже. Система ограничительных условий $A_z = b_z$ записывается таким образом, что общий баланс мегасистемы уравнивается одновременным включением в систему зависимых (вектор x) и независимых компонентов (вектор y). Читатель должен обратить внимание на одну деталь. Число двусторонних ограничений на $y1^q$ и $y2^q$ меньше на сумму $n(N1) + n(N2)$. Это объясняется тем, что исключаются излишние ограничительные условия, зависящие от других. Если известен общий баланс мегасистемы по независимым компонентам и в каждом участке число молей независимых компонентов, кроме того, ограничено сверху и снизу, то одно ограничение становится избыточным.

В оптимальном решении прямой задачи определяются векторы \hat{x} и \hat{y} . Иначе говоря, находится компонентный и фазовый состав участков, слагающих мегасистему, и одновременно их состав по инертным и вполне подвижным компонентам, т. е. устанавли-

вается, каким образом произошло перераспределение компонентов относительно первоначальных заданных условий физико-химических моделей. Круг подобных задач обширен как в геохимии, так и в химико-технологических приложениях. Дадим теперь термодинамическую интерпретацию вектора двойственных решений задачи определения стабильного состава мегасистемы. Прямой задачи минимизации термодинамического потенциала будет соответствовать двойственная задача, сформулированная в виде

$$\max \{b'_{zu}/A'u \leq v_{xu}; \quad \underline{y1^q} \leq y1^q \leq \overline{y1^q}, \quad \underline{y2^q} \leq y2^q \leq \overline{y2^q}, \\ q = 1, \dots, n(Q) - 1\}.$$

Двусторонние ограничения на $y1^q$ и $y2^q$, чтобы не загромождать структуру прямой и двойственной задачи, мы относим к описанию некоторого множества ограничений, которые не включены в функцию Лагранжа, используемую в преобразованиях прямой задачи в двойственную (§ 7). Иначе говоря, используем то обстоятельство, что при построении двойственной задачи из прямой задачи выпуклого программирования допускается свобода выбора тех ограничений, которые непосредственно включаются в функцию Лагранжа. Поясним сказанное на простом примере. Пусть имеется прямая задача выпуклого программирования $\min \{v'x/Ax = b, x \in X\}$, где $X = \{x/x \geq 0; \underline{x} \leq x \leq \overline{x}\}$ и размерности векторов b и x равны соответственно n и m . Эту задачу можно переписать в эквивалентную форму путем введения дополнительных переменных, чтобы представить двусторонние ограничения на x в виде системы равенств

$$x + x^+ = \overline{x}, \\ x + x^- = \underline{x}.$$

Тогда эквивалентная запись прямой задачи выпуклого программирования примет вид

$$\min \{v'x + 0'x^+ + 0'x^-/A_p x_p = b_p; x_p \geq 0\},$$

где $A_p x_p = b_p$ имеет структуру

$$\begin{bmatrix} A & 0 & 0 \\ E & E & 0 \\ E & 0 & -E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ x^+ \\ x^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b \\ \overline{x} \\ \underline{x} \end{bmatrix}.$$

Две формы записи прямой задачи допускают и две формы построения функции Лагранжа. Первая форма — двусторонние ограничения отнесены к описанию множества X , которое не включено в функцию Лагранжа $\Phi(x, u) = v'x + u'(b - Ax)$, $x \in X$. Вторая форма — двусторонние ограничения отнесены к описанию множества, задаваемого системой линейных уравнений $A_p x_p = b_p$, которые включаются в функцию Лагранжа

$$\Phi(x_p, u_p) = v'x + 0'x^+ + 0'x^- + u_p(b_p - A_p x_p), x_p \geq 0.$$

Теперь, используя функции Лагранжа, можно перейти к построению двойственных задач по стандартным правилам (§ 7). В результате получим две эквивалентные двойственные задачи, различающиеся формой записи. При этом из первой формы функции Лагранжа получим менее громоздкую по структуре двойственную задачу по сравнению с той двойственной задачей, которая строится из второй формы функции Лагранжа. Мы здесь использовали первую форму, в которой двусторонние ограничения отнесены к описанию множества ограничений, не входящего в функцию Лагранжа. В дальнейшем используем также и вторую форму записи прямой задачи, заменяя двусторонние ограничения системой линейных равенств.

Транспонированная матрица A имеет следующую структуру:

$(A1^1)'$ $(A2^1)'$	[1]	$(A1^1)'$	[3]
$(A1^{n(Q)-1})'$ $(A2^{n(Q)-1})'$ $(A1^{n(Q)})'$ $(A2^{n(Q)})'$		$(A1^{n(Q)-1})'$	
$-E'$	[4]	[5]	$-E'$
$-E'$		E'	[6]
			⋮
	$-E'$		⋮
	$-E'$		$-E'$

Обобщенная блочная структура матрицы A с пронумерованными блоками облегчает чисто геометрическое преобразование матрицы A в A' . Вектор v_{xy} определен выше. Раскроем содержание вектора двойственных решений — вектора u :

$$u' = (u'_0, u'_b),$$

где $u'_0 = ((u1^1)', (u2^1)', \dots, (u1^{n(Q)})', (u2^{n(Q)})')$;

$$(u_b)' = ((u1_b)', (u2_b)'); \quad (u1_b)' = (u1_b^1, u1_b^2, \dots, u1_b^{n(N1)});$$

$$(u2_b)' = (u2_b^1, u2_b^2, \dots, u2_b^{n(N2)}).$$

Напомним математический смысл u . Пусть V — функция минимальных значений G^a от b_z , тогда $u = \partial V / \partial b_z$, т. е. u характеризует предельное изменение минимального значения G^a с изменением b_z .

Дадим теперь термодинамическую интерпретацию вектору двойственных решений u задачи выпуклого программирования как задачи отыскания стабильного состава стационарной природной мегасистемы. Не задерживаясь на процедуре построения двойственной задачи в физико-химических моделях простых систем и мультисистем, применявшейся нами ранее в § 7, перейдем непо-

средственно к раскрытию термодинамического содержания вектора двойственного решения.

Вектор u_0 можно интерпретировать как вектор химических потенциалов независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в локально-равновесных участках, слагающих мегасистему. У одного и того же компонента химический потенциал в общем случае изменяется от одного локально-равновесного участка к другому. В условиях термодинамического равновесия системы химические потенциалы независимых действительных¹⁴⁾ (но не возможных!) компонентов имеют одинаковое значение во всех ее фазах и зависимых компонентах.

Это фундаментальное положение гиббсовской термодинамики выполняется и в пределах локально-равновесных по Д. С. Коржинскому участков мегасистемы, хотя химические потенциалы независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в разных участках мегасистемы различны. По аналогии с условием термодинамического равновесия системы, стабильное стационарное состояние мегасистемы можно охарактеризовать вектором стационарных потенциалов независимых компонентов — вектором u_b , имеющим постоянное значение во всех участках мегасистемы. Таким образом, стационарный потенциал является обобщением понятия химического потенциала равновесной системы на стабильную стационарную мегасистему.

Обозначим

$$u^q = \begin{pmatrix} u1^q \\ u2^q \end{pmatrix}, \quad q \in Q,$$

и рассмотрим равенство $u_b = u^q + \Delta u^q = \text{const}$, $q \in Q$. Величина Δu^q , $q \in Q$ показывает степень отклонения мегасистемы от состояния термодинамического равновесия. В условиях полного термодинамического равновесия мегасистемы (предельный случай!): $\Delta u^q = 0$, $q \in Q$.

Таким образом, специальное агрегирование ограничений с включением в ограничивающие условия векторов b_1 и b_2 позволяет строго обосновать понятие стационарных потенциалов находя из физико-химической модели мегасистемы, изображенной средствами выпуклого программирования. Аппарат двойственности позволяет найти термодинамическое объяснение также и другим ограничивающим условиям, которые включаются во множество Ω , согласно конкретной специфике физико-химической модели. Один из примеров такой интерпретации можно найти в работе И. К. Карпова и др. (1976).

С помощью термодинамической модели стационарной стабильной мегасистемы, адекватно представленной конструкциями спе-

¹⁴⁾ Здесь мы подчеркиваем гиббсовское разделение компонентов на действительные и возможные, которые часто не принимаются во внимание в геохимической литературе (см. § 3).

диально агрегированной задачи выпуклого программирования, можно строго решить принципиальный и в некотором смысле «большой» вопрос физико-химической петрологии: каким образом структура ограничений на уравнения баланса масс (записываемых, с одной стороны, глобально — уравнения баланса масс всей мегасистемы или ее отдельных частей, с другой стороны; локально — наложением одно-двусторонних ограничений на пределы изменения независимых компонентов в отдельных или всех, за исключением одного участка мегасистемы) отражает правило фаз Д. С. Коржинского — максимальное число возможных фаз в локально-равновесных участках не может быть больше числа инертных компонентов. Ведь совершенно очевидно, что химические потенциалы вполне подвижных компонентов (так же как инертных) в общем случае непрерывно изменяются от одного локально-равновесного участка к другому, а само представление об инертности и подвижности во многом относительно. Выравнивания химических потенциалов независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) не происходит даже в пределах двух смежных пластов, зачастую — даже в пределах одного и того же пласта. Исключая частный случай мегасистемы, состоящей из собственно открытой системы и практически неизменяемого по составу резервуара, можно сказать, что химические потенциалы вполне подвижных компонентов (так же как и инертных) определяются всей структурой химического состава мегасистемы, в том числе, конечно, и ее отдельных локально-равновесных участков.

И тем не менее можно утверждать, что предложенная нами структура ограничений, отражающая относительную инертность и подвижность компонентов, дает однозначное решение задачи определения стабильного состава мегасистемы и одновременно локально-равновесного состава слагающих ее участков, в которой максимальное число возможных фаз может иметь всю гамму переходов между предельными случаями: от правила фаз Коржинского до правила фаз Гиббса. Относительность инертности и подвижности компонентов в исходных условиях задачи приводит к относительности правила фаз Коржинского. Рассмотрим вначале два предельных случая.

1. Все компоненты инертны в каждом локально-равновесном участке. Тогда матрица A состоит из одного блока 1 , а вектор b_z представлен компонентами $(b_z)' = ((b_1^1)', (b_2^1)', \dots, (b_1^{n(Q)'}), (b_2^{n(Q)'})'$). Максимально возможное число фаз в каждом локально-равновесном участке равно $n(N_q)$ $q \in Q$, т. е. точно выполняется правило фаз Гиббса. Максимальное число возможных фаз во всей мегасистеме

$$n(N_E) = \sum_q n(N_1q) + \sum_q n(N_2q), \quad q \in Q.$$

2. Все инертные компоненты в локально-равновесных участках системы точно фиксированы. Предлагается их абсолютная

инертность. А подвижные компоненты, наоборот, могут беспрепятственно (без ограничений) перемещаться в пределах всей мегасистемы. Единственное ограничение для подвижных компонентов — сохранение их общего баланса масс в мегасистеме, определяемого вектором b_2 .

Матрица имеет следующий вид:

$\boxed{1}$	$\boxed{4}$
$\boxed{2}$	$\boxed{5}$
$\boxed{3}$	$\boxed{6}$

Размерности блоков: блок 1 — $n(N_E) \times n(L)$, где $n(L) = \sum_q L_q$, $q \in Q$; блок 2 — $n(N1) \times n(L)$; блок 3 — $n(N2) \times n(L)$; блок 4 — $n(N_E) \times [n(N_{y_2}) + n(N1)]$, где $n(N_{y_2}) = \sum_q n(N2_q)$, $q \in Q$; блок 5 — $n(N1) \times [n(N_{y_2}) + n(N1)]$; блок 6 — $n(N2) \times [n(N_{y_2}) + n(N1)]$. Общая размерность матрицы A

$$[n(N_E) + n(N1) + n(N2)] \times [n(L) + n(N_{y_2}) + n(N1)].$$

Предполагая, что ранг матрицы A равен числу линейно-независимых строк, получим, что максимально возможное число ненулевых решений равно $n(N_E) + n(N1) + n(N2)$. Из последнего числа вычтем $n(N_{y_2}) + n(N1)$ ненулевых решений, приходящихся на компоненты вектора независимых компонентов (число столбцов в блоке 4). Остаток равен максимальному числу фаз, возможных в стабильной стационарной мегасистеме.

По сравнению с первым предельным случаем, когда компоненты мегасистемы во всех участках были инертны, во втором случае число ненулевых решений значительно уменьшилось. Общее число максимально возможных фаз в мегасистеме уменьшилось на сумму вполне подвижных компонентов во всех локально-равновесных участках $n(N_{y_2})$ и увеличилось на число компонент $n(N2)$. Если пренебречь величиной $n(N2)$, что можно сделать, когда мегасистема состоит из большого числа локально-равновесных участков, то в каждом таком участке, за исключением некоторых (числом не более $n(N2)$), будет строго выполняться правило фаз Коржинского. Установленная нами поправка $n(N2)$ уточняет правило фаз Коржинского при его применении не к частному типу мегасистемы, состоящей из собственно открытой системы и большого неизменного по составу резервуара, а к открытым системам, объединенным в единую совокупность, в которой объемы каждой системы сопоставимы по величине.

Число фаз в стабильной мегасистеме, в общем случае, определяется конкретными физико-химическими условиями ее существования, которые отражены в ее математической модели. Предель-

ные условия в природе реализуются, по-видимому, только в некоторых мегасистемах частного вида, например, таких как открытая система плюс внешний резервуар большого размера, которые будут рассмотрены отдельно. В общем же случае количество фаз в мегасистемах зависят от их структуры.

В качестве примера рассмотрим то количество фаз, которое может быть в физико-химической модели, представленной задачей 1. Ограничивающие условия в задаче 1 записаны таким образом, что они с достаточной гибкостью передают относительность представления об инертности — вполне подвижности компонентов. Перепишем ее в форме, удобной для анализа непосредственно влияния двусторонних ограничений на структуру решений.

Прямая задача 1а:

$$\min \{G^a(z)/z \in \Omega_p\},$$

где $\Omega = \{z/A_p z = b; z \geq 0\}$, $z = (x', y', (y^+)', (y^-)')$.

Векторы y^+ и y^- получены следующим образом. Двусторонние ограничения — неравенства на y можно записать в виде систем равенств, введя дополнительные переменные y^+ и y^- : $y + y^+ = \bar{y}$, $y + y^- = \underline{y}$.

В двух последних равенствах размерности всех векторов (в том числе y) равны $n(N_E) - n(N1) - n(N2)$, а не $n(N_E)$, поскольку уравнения баланса масс, учитывающие сумму всех независимых компонентов (инертных и вполне подвижных), делают двусторонние ограничения в одном участке излишними. Эту «мелочь» следует учитывать в дальнейших выкладках. Чтобы не усложнять индексации, мы не вводим специальных обозначений векторов y^+ , y^- , \bar{y} , \underline{y} , подчеркивающих их меньшую размерность по сравнению с вектором y . Тогда обобщенная, хорошо обозримая структура уравнения $A_p z = b$ имеет следующий вид:

1	4	0		×	=	x	o
2	5					y	b1
3	6					y ⁺	\bar{y}
0	E O	E O	y ⁻			y	
	E O	O -E					

Мы ограничились схематическим представлением, которое позволяет охватить структуру уравнения $A_p z = b$ в целом, не загромождая композицию ненужными деталями.

Из структуры уравнения $A_p z = b$ в прямой задаче 1а можно сделать следующий вывод. Общее число максимально возможных ненулевых решений равно числу строк матрицы A_p : $n(N_E) + n(N1) + n(N2) + 2n(N_E) - 2n(N1) - 2n(N2) = 3n(N_E) = n(N1) - n(N2)$. Сколько же максимально возможных ненулевых элемен-

тов будет в векторе \hat{x} , зависит от структуры решения, т. е. вектора \hat{y}_E : $\hat{y}_E = ((\hat{y})', (\hat{y}^+)', (\hat{y}^-)')$. Допустим два предельных случая.

1. Все элементы вектора \hat{y}_E ненулевые, т. е. $\hat{y}_E > 0$. Тогда максимальное число ненулевых элементов в векторе \hat{x} равно: $3n(N_E) - n(N1) - n(N2) - n(N_E) - 2n(N_E) + 2n(N1) + 2n(N2) = n(N1) + n(N2)$.

Таким образом, максимально возможное число ненулевых элементов в векторе \hat{x} равно числу инертных и вполне подвижных компонентов в тех участках мегасистемы, где эти числа максимальны. Такое перераспределение в мегасистеме допустимо только тогда, когда все компоненты имеют неограниченную возможность миграции в пределах всей мегасистемы. Мегасистема вырождается в одну систему, а химические потенциалы независимых компонентов точно равны их стационарным потенциалам.

2. В решении все компоненты вектора \hat{y}_E совпадают с верхними или нижними ограничениями. Тогда максимальное число ненулевых элементов в векторе \hat{x} равно $3n(N_E) - n(N1) - n(N2) - n(N_E) - [n(N_E) - n(N1) - n(N2)] = n(N_E)$.

Таким образом, в принципе вполне допустим случай, когда общее число максимально возможных фаз в мегасистеме (ненулевых решений в векторе x) точно соответствует правилу фаз Гиббса — равно общему числу независимых компонентов по всем локально-равновесным участкам мегасистемы. В данном предельном случае мегасистема распадается на совокупность закрытых систем — число фаз в каждой системе мегасистемы подчиняется правилу фаз Гиббса.

Из этого элементарного анализа видно, что число фаз в решении задач физико-химического моделирования природных мегасистем определяется структурой исходных ограничений, адекватно отражающих относительность инертности и подвижности компонентов в природных системах.

Обратим внимание читателя, что именно относительность подвижности компонентов, которая с большой гибкостью отображается в математической модели мегасистемы, приводит к расширению правила фаз Д. С. Коржинского при его применении к единой совокупности открытых систем — мегасистеме. Оказывается, допустимы все переходные случаи: от минимального числа фаз $n(N1) + n(N2)$ до максимального $n(N_E)$, когда все компоненты инертны, хотя в исходных условиях предполагалась их некоторая подвижность в заданных пределах. Общее же правило таково: чем больше подвижность компонентов в смежных системах мегасистемы, тем меньше фаз в каждой из них по сравнению с тем, которое могло бы быть по правилу Гиббса.

Из сказанного напрашивается вывод о том, что правило фаз Д. С. Коржинского имеет ограниченное применение к совокупностям природных открытых минеральных систем. Проведенный нами анализ условий стабильности в мегасистемах не «отменяет»

правила фаз Д. С. Коржинского, так же как и его понятия об инертных и вполне подвижных компонентах, а вносит существенное уточнение в понимание физико-химических процессов перераспределения вещества в открытых системах, соизмеримых между собой по величине. Если рассматривать каждую открытую систему мегасистемы отдельно, то, несмотря на относительность подвижности и инертности компонентов, в принципе посредством петрографических исследований природной мегасистемы или изучением на ЭВМ ее физико-химической модели (или тем и другим вместе, что будет наиболее объективным подходом) можно установить, какие именно компоненты переходят тот критический порог подвижности, который приводит к уменьшению максимального числа возможных фаз в данной открытой системе по сравнению с тем, который следовало бы ожидать по правилу фаз Гиббса. Эти компоненты можно по отношению к данной системе определить в термодинамическом смысле как вполне подвижные, а правило фаз к системе прилагать так, как это делает Д. С. Коржинский.

То обстоятельство, что химические потенциалы компонентов в стабильных стационарных мегасистемах изменяют свою величину от одного локально-равновесного участка к другому в зависимости от изменения температуры, давления и состава участка по инертным компонентам, а сама подвижность — инертность относительно, не может служить аргументом против учения Д. С. Коржинского об открытых системах. Для неравновесных природных минеральных систем Д. С. Коржинский вводит понятие локально-мозаического равновесия: минеральная система в целом неравновесна, имеет постоянные во времени градиенты температуры, давления и химических потенциалов независимых компонентов. Но в каждом отдельном элементарном участке допускается термодинамическое равновесие. При этом равновесие понимается в том смысле, что в пределах элементарного участка можно пренебречь градиентами интенсивных параметров, т. е. вместо предельного непрерывного представления системы используется относительно «крупнозернистое», дискретное приближение. Кроме того, Д. С. Коржинский подчеркивает, что под установлением равновесия в каждом локальном участке подразумевается определенная взаимосвязь термодинамических параметров, выражаемая, например, обобщенным уравнением Гиббса. В стабильном стационарном состоянии мегасистемы эта «определенная» связь характеризуется достижением минимального значения ее термодинамического потенциала.

В нашей постановке локально-мозаичный принцип Д. С. Коржинского обобщен на мегасистемы. Дискретное приближение позволяет построить математически формализованную и в то же время содержательную в физико-химическом отношении модель мегасистемы, что невозможно сделать с необходимой полнотой в непрерывной интегральной постановке. Помимо выяснения качест-

венных особенностей термодинамических соотношений в мегасистемах посредством математического аппарата выпуклого программирования, дискретное приближение открывает путь и к количественному решению на ЭВМ задач перераспределения вещества.

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 лишь в том случае, когда для достижения состояния равновесия она обменивается веществом с окружающими ее системами. Далее напрашивается очевидное заключение, что стабильное стационарное состояние мегасистемы обеспечивается таким перераспределением вещества, которое минимизирует ее термодинамический потенциал. Ясно также, что значение химических потенциалов всех независимых компонентов в каждом локально-равновесном участке («с определенной взаимосвязью термодинамических параметров») определяется структурой баланса масс в объеме мегасистемы, ее отдельных частей и балансом масс каждого локально-равновесного участка, т. е. структурой множества Ω и функционала G^a .

Остается найти способ адекватного математического изображения этих «естественных» исходных положений. Найденная нами форма представления задач физико-химического моделирования процессов минералообразования и перераспределения вещества в мегасистемах как специально агрегированных задач выпуклого программирования является вторым ключом решения проблемы, сформулированной в начале настоящей статьи. Аппарат математического программирования позволяет рассмотреть принципиальные качественные особенности термодинамики стабильных стационарных мегасистем. Вместе с тем он служит не только инструментом теоретического анализа, но и мощным средством доведения с помощью ЭВМ теоретических постановок до конкретных численных результатов.

Здесь мы рассмотрели общую схему построения физико-химических моделей в стабильных стационарных мегасистемах. В зависимости от конкретных особенностей изучаемых моделей предложенную схему можно распространить на множество других задач перераспределения вещества в совокупностях открытых систем самого различного типа. Специальный интерес представляют задачи перераспределения вещества в мегасистемах, состоящих из двух систем: собственно открытой системы и большого резервуара практически неизменного состава. Важнейшей особенностью таких мегасистем является предположение о равенстве химических потенциалов независимых компонентов в открытой системе и резервуаре.

Отметим некоторые особенности в постановке и численном решении задач химического равновесия в таких открытых системах методами выпуклого программирования.

Условия равновесия в открытых системах, факторами равновесия которых являются химические потенциалы вполне подвижных компонентов неизменного по составу внешнего резервуара. Анализ частного типа открытой системы, находящейся в равновесии с большим резервуаром, сводится к рассмотрению мегасистемы, состоящей из двух систем: 1 — собственно открытой системы; 2 — внешнего резервуара.

Напишем прямую задачу:

$$\min \{G^{\Omega}(z)/z \in \Omega\},$$

где $\Omega = \{z/Az = b_z, z \geq 0\}$.

Система уравнений $Az = b_z$ имеет вид

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \begin{array}{c} A1' \\ A2' \end{array} & -E \\ \hline & \begin{array}{cc} A1^2 & -E \\ A2^2 & -E \end{array} \\ \hline A1^1 & E \\ \hline & \begin{array}{cc} E & E \end{array} \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|} \hline x1 \\ x2 \\ \hline y2^1 \\ y1^2 \\ y2^2 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline b1^1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ b1 \\ b2 \\ \hline \end{array},$$

где $x1$ и $x2$ — векторы зависимых компонентов в первой (открытой) системе и в резервуаре (второй системе).

Казалось бы, какой-либо специальной проблемы в постановке и решении задачи определения равновесного состава мегасистемы не возникает. Если задан вектор инертных независимых компонентов в открытой системе, а также общий баланс инертных и вполне подвижных компонентов в объеме всей мегасистемы, то задача определения $\hat{x}1, \hat{x}2, \hat{y}2^1, \hat{y}1^2$ и $\hat{y}2^2$ решается по общей схеме, рассмотренной в предыдущем разделе. На самом деле в практических расчетах часто неясно, какой объем резервуара взять, чтобы точно определить векторы $b1$ и $b2$. В общем случае решение будет изменяться, если брать разные $b1$ и $b2$.

Можно, конечно, взять достаточно большой объем второй системы, некоторые колебания которого в большую или меньшую сторону практически не повлияют на вектор решения $\hat{x}1$. К сожалению, этот прием не всегда пригоден. Заранее трудно определить, сколько воды, например, испарится в произвольно выбранный большой объем резервуара — атмосферу, тогда как по условиям задачи требуется точно фиксировать количество воды-растворителя. В других задачах желательно точно фиксировать химические потенциалы только некоторых газов (O_2, CO_2), хотя вектор $b1^1$ в большой серии задач будет непрерывно изменяться. Если из водного раствора при соприкосновении с атмосферой могут выделяться несколько газов, а нам известны с достаточной точностью

химические потенциалы только некоторых газов атмосферы, то расчет химического равновесия в мегасистеме связан с дополнительными оценками соотношения размеров двух систем: открытой системы и резервуара, особенно в тех случаях, когда незначительное изменение содержания какого-либо газового компонента существенно изменяет физико-химические характеристики водного раствора. Могут быть, конечно, и другие причины, затрудняющие непосредственный расчет химического равновесия в мегасистеме как совокупности двух несоизмеримых по величине открытых систем: условия проведения эксперимента, специфика приготовления эталонного раствора, соображения размерности задачи и скорости счета.

Наиболее простой и практически удобный путь решения задач физико-химического моделирования в открытых системах, соприкасающихся с внешним резервуаром неизменного состава, — решение в два этапа. Схема основана на допущении о равенстве химических потенциалов независимых компонентов в первой и второй системах.

Первый этап — определение химических потенциалов зависимых компонентов в резервуаре:

$$\min\{(v^2)'x^2/A^R x^2 = b^R; x_2 \geq 0\},$$

где v^2 — вектор химических потенциалов зависимых компонентов в резервуаре (R — reservoir); x^2 — вектор мольных количеств зависимых компонентов в резервуаре; $A^R \begin{pmatrix} A1^2 \\ A2^2 \end{pmatrix}$ — стехиометрическая матрица резервуара; $(b^R)' = ((b1^2)', (b2^2)')$ — вектор мольных количеств независимых компонентов (инертных и вполне подвижных) в резервуаре.

Применяя аппарат двойственности выпуклого программирования для задач определения равновесного состава в мультисистеме (§ 7), получим

$$\min \{v^2'x/A^R x^2 = b^R; x \geq 0\} = \max \{(b^R)'u^2/(A^R)'u^2 \leq v^2\}.$$

Вектор u^2 — вектор химических потенциалов независимых компонентов в резервуаре. Его значение не зависит от того, какому объему резервуара соответствует вектор b^R . Расцепим вектор u^2 на два вектора: $(u^2)' = ((u^2_1)', (u^2_2)'),$ где u^2_1 — вектор химических потенциалов независимых инертных компонентов в резервуаре; u^2_2 — вектор химических потенциалов независимых вполне подвижных компонентов резервуара.

Обозначим $(u^1)' = ((u^1_1)', (u^1_2)'),$ где u^1_1 — вектор химических потенциалов инертных компонентов, а u^1_2 — вектор химических потенциалов вполне подвижных компонентов в открытой (первой) системе.

В условиях термодинамического равновесия химические потенциалы вполне подвижных компонентов в резервуаре и открытой системе $u^1_2 = u^2_2$.

Второй этап сводится к расчету равновесия в открытой системе. Докажем вначале следующее равенство:

$$\begin{aligned} & \min \{v_1'x_1/A^0x_1 = b^0, x_1 \geq 0\} = \\ & = \min \{(v_1 - ((A_2^1)'u^2)'x_1/A_1^1x_1 = b_1^1, x_1 \geq 0\} + C, \end{aligned}$$

где v_1 — вектор химических потенциалов зависимых компонентов в открытой системе; x_1 — вектор мольных количеств зависимых компонентов в открытой системе; $A^0 = \begin{pmatrix} A_1^1 \\ A_2^2 \end{pmatrix}$ — стехиометрическая матрица открытой системы (0 — open); $(b^0)' = ((b_1^1)', (y_2^1)')$ — вектор мольных количеств независимых компонентов в открытой системе, причем b_1^1 — известен, y_2^1 — не известен:

$$c = (A_2^1x_1)'u_1^2 = (A_2^1x_1)'u_2^2 = (y_2^1)'u_1^2 = (y_2^1)'u_2 = \text{const.}$$

Доказательство следует из цепочки эквивалентных равенств, в которых используется свойство выпуклой задачи: оптимальные значения прямой и двойственной задачи равны (§ 7):

$$\begin{aligned} \min\{v_1'x_1/A^0x_1 = b^0; x_1 \geq 0\} &= \min\{(v_1)'x_1/A_1^1x_1 = b_1^1; A_2^1x_1 = \\ &= y_2^1; x \geq 0\} = \max\{(b^0)'u_1/(A_1^1)'u_1^1 + (A_2^1)'u_1^2 \leq v_1\} = \\ &= \max\{(b_1^1)'u_1^1 + (y_2^1)'u_1^2/(A_1^1)'u_1^1 \leq v_1 - (A_2^1)'u_1^2\} = \\ &= \max\{(b_1^1)'u_1^1 + (A_2^1x_1)'u_2^2/(A_1^1)'u_1^1 \leq v_1 - (A_2^1)'u_1^2\} = \\ &= \max\{(b_1^1)'u_1^1/(A_1^1)'u_1^1 \leq v_1 - (A_2^1)'u_2^2\} + C = \\ &= \min\{(v_1 - ((A_2^1)'u^2)'x_1/A_1^1x_1 = b_1^1; x_1 \geq 0\} + C. \end{aligned}$$

Осталось доказать, что решение задачи

$$\min\{(v_1 - ((A_2^1)'u^2)'x_1/A_1^1x_1 = b_1^1; x_1 \geq 0\} + c$$

не зависит от значения постоянной $c = \text{const.}$ Собственно, это центральное утверждение всей системы доказательств настоящего раздела. Его строгое доказательство приведено в § 6 данной главы. Выражение $(v_1 - ((A_2^1)'u^2)'x_1) = v_1'x_1 - (y_2^1)'u_2^2$ есть не что иное, как изобарно-изометрический потенциал открытой системы по Д. С. Коржинскому. Введем для него специальное обозначение — потенциал K . Теперь задачу нахождения \hat{x}_1 запишем как задачу минимизации потенциала Коржинского:

$$\min\{K(x_1)/A_1^1x_1 = b_1^1; x_1 \geq 0\}.$$

Вывод потенциала K с помощью аппарата двойственности обеспечивает практическую возможность расчета сложных химических равновесий в открытых мультисистемах методами выпуклого программирования на ЭВМ.

В заключение ответим еще на один вопрос. Будет ли оптимальное значение вектора x^q в данном локально-равновесном участке, полученное минимизацией функционала мегасистемы, отличаться от оптимального решения в этом же участке, вычис-

ленного минимизацией локального термодинамического потенциала G^q , но с вектором $((b1^q)'(b2^q)')$, который был взят из глобального решения стабильного состава мегасистемы? Используя свойства минимума выпуклой функции на выпуклом множестве, легко доказать (опускаем доказательство) утверждение о том, что решение будет неизменным. В качестве иллюстрации изложенных теоретических положений ниже приведен численный пример расчета стабильного состава мегасистемы, состоящей из четырех неизмеримых по величине систем.

В природных минеральных мегасистемах, как свидетельствуют многочисленные геологические данные, особенно большой подвижностью обладает калий. Геологические наблюдения обнаруживают удивительную способность калия мигрировать, «стекать» в области пониженного давления, которые представлены трещинами, зонами дробления, структурами будинажа, линзовидными обособлениями, разрывами сплошности пластов метаморфических пород в шарнирах и крыльях складок, во флексурных изгибах и т. п. Повышенная по сравнению с другими петрогенными элементами способность калия к миграции петрографически отчетливо регистрируется проявлением калиевого метасоматоза в виде новообразований калиевого полевого шпата, биотита, мусковита и флогопита. Однако перераспределение калия может быть вызвано не только анизотропным распределением давления.

В метаморфических толщах процессы локального калиевого метасоматоза могут быть обусловлены гетерогенностью химического состава смежных пластов. В этом случае направление миграции калия можно было бы предсказать, сравнивая его химические потенциалы в различных породах. Содержание калия должно уменьшаться в тех пластах, где его химический потенциал максимален, и, наоборот, увеличиваться там, где химический потенциал минимален. Часто соображения о зависимости химического потенциала калия от состава породы опираются на так называемый принцип кислотно-основного взаимодействия, сформулированный Д. С. Коржинским. Обобщая петрографический материал по метаморфическим комплексам Восточной Сибири, он пришел к эмпирическому заключению о том, что химический потенциал калия повышается в тех породах, которые содержат большое количество основных петрогенных элементов. Под последними подразумеваются кальций и магний.

Ясно, что более определенные заключения можно сделать лишь на основе количественного изучения физико-химических моделей мегасистем, отражающих существенные особенности вполне подвижного поведения калия в зависимости от конкретного химического состава перемежающихся метаморфических пород. С этой целью нами изучена мегасистема $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, состоящая из четырех систем при $T = 600^\circ$ и $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар. Мегасистема включает все основные петрогенные элементы, за исключением Na_2O , FeO и Fe_2O_3 . В идеализи-

Равновесие и стабильность в мегасистеме $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$

Компонент	Все компоненты мегасистемы инертны (системы закрыты)				В мегасистеме вполне подвижен K_2O			
	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>Состав систем (вес. %)</i>								
SiO_2	66,989	68,191	66,208	63,925	68,873	69,935	67,424	59,587
Al_2O_3	8,871	8,871	10,808	17,027	9,120	9,098	11,006	15,871
MO	2,983	7,014	8,667	4,676	3,067	7,193	8,826	4,359
CaO	15,198	9,646	5,496	3,253	15,625	9,893	5,597	4,032
K_2O	2,732	2,732	4,522	6,500	—	—	2,782	12,820
H_2O	3,224	3,783	4,286	4,647	3,315	3,880	4,365	4,332
<i>Состав систем мегасистемы по фазам X_α (моль)</i>								
Вол	0,139	—	—	—	0,110	—	—	—
Ди	0,074	0,074	—	—	0,074	0,026	—	—
Ан	0,058	0,058	0,058	0,058	0,087	0,087	0,077	0,021
Сн	0,058	0,058	0,058	0,058	—	—	0,003	0,284
Тр	—	0,020	0,020	—	—	0,030	0,010	0,018
Фл	—	—	0,039	0,039	—	—	0,055	0,008
Мс	—	—	—	0,040	—	—	—	—
Кв	0,537	0,537	0,537	0,537	0,682	0,672	0,691	—
H_2O	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,169	0,173	0,232
<i>Химические потенциалы независимых компонентов — и (кал/моль)</i>								
SiO_2	214 095	214 095	214 095	214 095	214 095	214 095	214 095	214 095
Al_2O_3	397 674	395 063	394 792	393 445	396 674	395 063	394 792	394 792
MgO	156 028	153 417	153 308	153 308	156 028	153 417	153 308	153 308
CaO	173 563	176 174	176 445	177 792	173 563	176 174	176 445	176 445
K_2O	194 410	20 2021	202 292	203 639	202 292	202 021	202 292	202 292
H_2O	71 578	71 578	71 578	71 578	71 578	71 578	71 578	71 578*

Примечание. Звездочкой отмечены значения стационарных потенциалов для мегасистем с вполне подвижным K_2O . Сокращения: Вол — волластонит, Ди — диопсид, Ан — анортит, Сн — санидин, Тр — тремолит, Фл — флогопит, Мс — мусковит, Кв — кварц.

рованном виде она характеризует фазовые равновесия пелитовых пород в условиях эндогенного минералообразования.

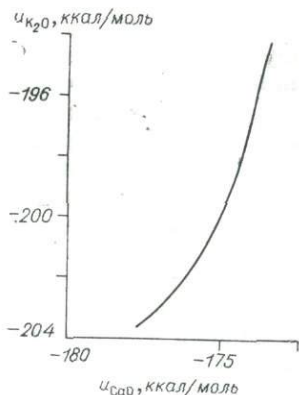
В табл. 1 приведены исходные составы четырех систем и результаты расчетов двух вариантов фазового равновесия и стабильности мегасистемы. В первом варианте предполагаются инертными все петрогенные компоненты каждой системы мегасистемы. Иначе говоря, каждая система рассматривается как закрытая, не обменивающаяся веществом со смежными системами. Исходные химические составы систем при этом задавались таким образом, чтобы выдержать последовательное уменьшение содержания кальция слева направо (от первой системы к четвертой), сопровождающееся последовательным увеличением калия и алюминия. Во втором варианте предполагается вполне подвижное поведение калия в пределах всех четырех систем мегасистемы, т. е. в исходном условии задачи известен только общий баланс калия в объеме всей мегасистемы, а его конечное распределение находится расчетом стабильного состава мегасистемы. Остальные петрогенные компоненты предполагаются полностью инертными. Двусторонние ограничения на содержание независимых компонентов не накладываются. Таким образом, в численном примере выбрана простейшая структура ограничивающих условий.

Рассмотрим вначале первый вариант. Ниже исходных химических составов приведены результаты решения задач определения равновесных фазовых составов в системах, а еще ниже — химические потенциалы независимых компонентов (в качестве независимых компонентов приняты окислы). Здесь обращает на себя внимание зависимость химического потенциала K_2O от CaO . Несмотря на то, что содержание калия в первой и второй системах одинаково и единственным калийсодержащим минералом в них является санидин, химический потенциал K_2O в первой системе выше, чем во второй. Это соотношение обусловлено более высоким содержанием и более высоким химическим потенциалом CaO в первой системе. Таким образом, численно подтверждается эффект кислотно-основного взаимодействия калия и кальция, эмпирически установленный Д. С. Коржинским. В то же время какой-либо зависимости химического потенциала K_2O от содержания MgO в системах не отмечается.

В табл. 1 приведены результаты расчета стабильного состава мегасистемы с вполне подвижным поведением калия. Как и следовало ожидать, калий перераспределяется из высококальциевых первой и второй систем в относительно невысокие по содержанию третью и четвертую системы. В первой и второй системах калий — возможный компонент, и согласно Дж. Гиббсу его химический потенциал равен или выше химического потенциала в тех фазах или системах мегасистемы, где он является действительным компонентом. В данном случае распространяем понятие действительного и возможного компонентов на мегасистему.

Рассмотренные взаимоотношения между содержанием

Рис. 5. Зависимость химического потенциала K_2O от химического потенциала CaO в мегасистеме $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - K_2O - H_2O$, $600^\circ C$, 2000 бар.



(в вес. %) и химическими потенциалами независимых компонентов мегасистемы изображены на рис. 4. График зависимости химического потенциала K_2O от химического потенциала CaO приведен на рис. 5. Зависимость нелинейная. Чем больше становится потенциал K_2O , тем сильнее увеличивается потенциал K_2O . Наибольшие значения потенциалов CaO и K_2O отмечаются в парагенезисе с участием волластонита. Интересно, что это первое строгое численное доказательство кислотно-основного взаимодействия между калием и кальцием, рассматриваемых как независимые компоненты минеральных систем.

Здесь нет ничего удивительного. Чтобы сравнить численные значения химических потенциалов независимых компонентов, их прежде всего необходимо рассчитать из эмпирических термодинамических характеристик минералов данного равновесного парагенезиса. А такой расчет, термодинамический корректно, может быть сделан лишь с помощью методов математического программирования, которые до сих пор в геохимии и петрологии не использовались. Обратимся теперь к экспериментальным исследованиям, постановка и условия проведения которых были бы близки к физико-химической модели нашей мегасистемы. Наиболее показательна в этом отношении работа Р. Видаль [Vidale, 1968], изучавшей метаморфическую дифференциацию пелитовых осадочных пород модельного состава (без FeO и Fe_2O_3) при $600^\circ C$ и 2000 бар общего давления. Рассмотрим кратко основные результаты ее исследований.

В экспериментальной капсуле Р. Видаль задавала модель слоистых метаморфических пород, представленных минеральными парагенезисами системы $K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - KCl - (\pm CO_2)$. Основные опыты проводились при $600^\circ C$ и 2000 бар, продолжительностью 14 и 28 дней. Исходный контакт осадочных пород задавался в двух вариантах: 1-й — кальцит в контакте с моделью породы пелитового состава, представленного смесью мусковита, флогопита и кварца в соотношении 1:1:1 в весовых единицах; 2-й — последовательностью слоев, состоящих из пяти минеральных парагенезисов:

волластонит	диопсид	тремолит	флогопит
диопсид	тремолит	флогопит	мусковит
анортит	анортит	анортит	анортит
санидин	санидин	санидин	санидин
кварц	кварц	кварц	кварц

Эти ассоциации выбраны так, что представляют равновесные минеральные парагенезисы с последовательным уменьшением содержания в валовом химическом составе слева направо.

Опытами Р. Видаль установлено, что в течение 28 дней в первоначально заданной модели развивается новая устойчивая зональность, в каждой зоне которой число минералов составляет 3—4. Новая зональность отражает последовательное изменение химического состава от кальцита (1-й вариант) или волластонита (2-й) к модели пелитового состава.

На рис. 6 показаны характеры последовательного установления равновесной зональности во 2-м варианте экспериментов Р. Видаль и изменения растворов, равновесных с каждой зоной. Хотя наша модель в целом сопоставима с экспериментальной моделью Р. Видаль, полную аналогию между ними провести нельзя. У Р. Видаль слой с минеральной ассоциацией мусковит — флогопит — апортит — санидин — кварц был задан в таком объеме, что не израсходовался в конечную стадию установившегося равновесия. Кроме того, в систему добавлялся водный раствор KCl. Но несмотря на отмеченные различия общая тенденция перераспределения калия, установленная Р. Видаль экспериментально, хорошо совпадает с результатами нашего физико-химического моделирования условий равновесия и стабильности в мегасистеме $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$.

Как и у нас, в модели Р. Видаль происходит сгонка калия с тех слоев модельных пелитовых пород, где потенциал кальция достигает максимальных значений. Причем калий перераспределяется таким образом, что в минеральных парагенезисах с участием волластонита и тремолита полностью исчезают минералы, содержащие калий. Весьма интересно проследить характер изменения активности KCl в водном растворе, равновесном с отдельными слоями минеральных парагенезисов экспериментальной капсулы. Строго говоря, это не «активности», как пишет Р. Видаль, а установленные ею аналитические концентрации в поровых водных растворах отдельных слоев. Но для целей качественного сравнения эти уточнения не столь важны. «Активности» обнаруживают отчетливую по сравнению с другими компонентами водного раствора тенденцию к выравниванию в пределах всех слоев единой колонки. Картина аналогична нашей, если заменить химические потенциалы компонентов их активностями, что, учитывая качественную цель сравнения, вполне допустимо. Как численные результаты физико-химического моделирования процессов перераспределения калия в мегасистеме, так и экспериментальная работа Р. Видаль определенно указывают на его особую подвижность в минеральных системах и зависимость этой подвижности от состава горных пород относительно кальция.

В качестве примера, подтверждающего расчеты, приведем данные о зависимости состава пегматитов от литологии вмещающих пород в Мамском пегматитовом поле.

а

1-я стадия, исходный контакт

Волластонит и „пелит“ с последовательным уменьшением Ca направо	„Pelite“ Mc Фл Кв
---	----------------------------

2-я, локальное равновесие в закрытых системах

Вол	Ди	Тр	Мс
Ди	Тр	Фл	Фл
Ан	Ан	Ан	Ан
Сн	Сн	Сн	Сн
Кв	Кв	Кв	Кв

3-я, происходит метаморфическая дифференциация, система открыта

Вол	Ди	Ди	Тр	Тр	Фл	Мс
Ди	Ан	Тр	Ан	Фл	Ан	Фл
Ан	Кв	Ан	Кв	Ан	Кв	Ан
Кв		Кв		Кв		Сн
						Кв

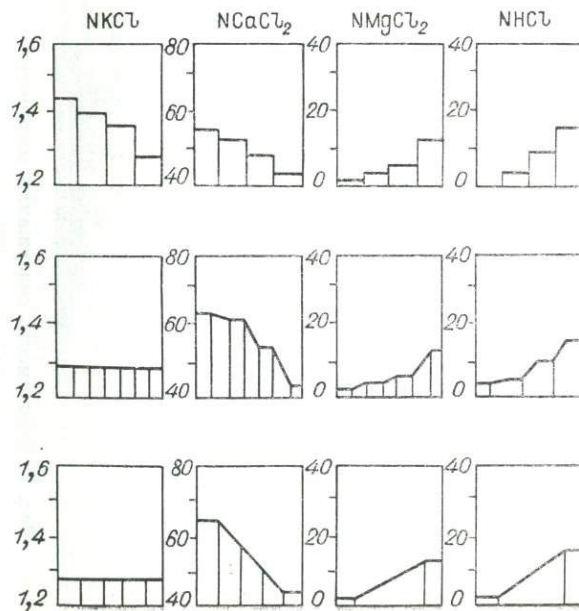
4-я, установившаяся равновесная зональность

Вол	Ди	Тр	Фл	Мс
Ди	Ан	Ан	Ан	Фл
Ан	Кн	Кв	Кв	Ан
Кв				Сн
				Кв

Рис. 6. Экспериментальная модель эволюции открытых систем при метаморфической дифференциации по данным Р. Видаль [Vidale, 1968].

а — эволюция минеральных парагенезисов; б — эволюция составов растворов для 2N хлористого раствора ($P_{\text{общ}} = P_f = 2000 \text{ бар}, 600^\circ\text{C}$).

б
„Активности“ компонентов



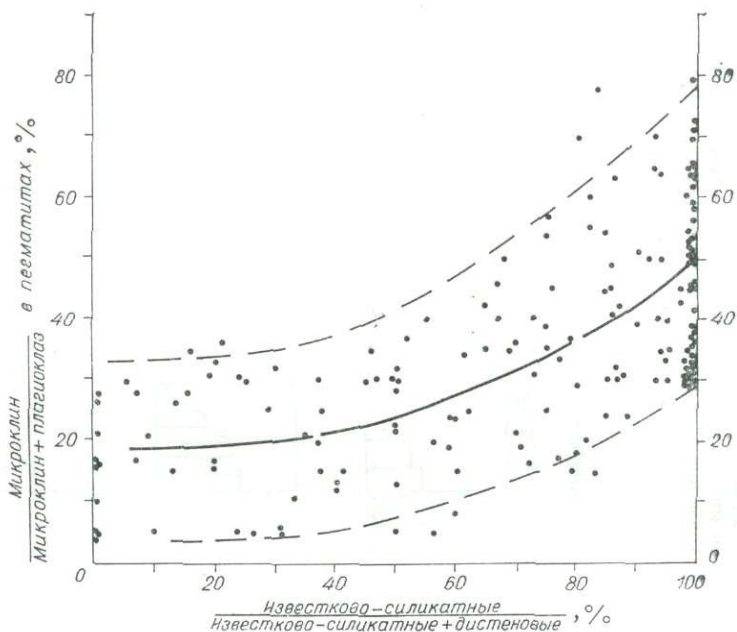


Рис. 7. Зависимость содержания микроклина в мамских пегматитах от соотношения в разрезе известково-силикатных и дистеновых пород.

Специальная съемка пегматитовых тел и детальное крупномасштабное картирование позволили сделать количественную оценку зависимости состава пегматитов от литологии вмещающих пород для наиболее характерного признака мамских пегматитов — содержания в них микроклина [Карпов, Другов, 1966]. Изученный участок (центральная часть Мамского пегматитового поля площадью около 700 км²) был разбит на квадраты 2 × 2 км. По каждому квадрату подсчитывались среднее содержание микроклина в пегматитах и количественные соотношения карбонатных и дистенсодержащих пород. Полученный корреляционный график приведен на рис. 7. Увеличение в разрезе содержания карбонатных пород повышает содержание микроклина в пегматитах, поскольку калий перераспределяется из карбонатных пород в пегматиты. Напротив, в дистеновых породах пегматиты становятся преимущественно плагиоклазовыми, 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.

Результаты изучения физико-химической модели мегасистемы могут быть также приложимы для объяснения некоторых особен-

ностей локального перераспределения калия в переслаивающихся пачках метапелитов с различным содержанием кальция и глинозема в смежных пластах. Калий по мере усиления степени метаморфизма будет перераспределяться из метапелитов с высоким содержанием СаО в метапелиты, характеризующиеся повышенным содержанием глинозема и относительно низким — СаО. При этом направление перераспределения калия не будет зависеть от его первоначального количества в смежных породах. Действительно, повышение метаморфизма в ритмично-слоистых осадочных толщах не приводит к сглаживанию их состава, как следовало бы ожидать (см. § 6), а напротив, усиливает химическую контрастность первичных осадков главным образом локальным перераспределением вполне подвижного компонента — калия. Небольшая «стартовая» неоднородность метапелитов относительно СаО в первичных осадках приводит к резкой индивидуализации химического и минерального состава отдельных слоев и прослоев в высокотемпературных зонах. Физико-химическая модель мегасистемы дает термодинамическое объяснение этому парадоксальному явлению природного минералообразования. Стабильное состояние совокупности открытых минеральных систем в метапелитах с неравномерным содержанием кальция достигается не путем гомогенизации их химического состава, а в первую очередь гомогенизацией химических потенциалов вполне подвижных компонентов, что только усиливает контрастность химического состава в смежных открытых системах.

§ 11. Принцип частичного равновесия и алгоритм расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем

Построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем основано на принципе частичного равновесия, сформулированного П. Б. Бартоном и др. [Barton e. a., 1963]. Обобщив экспериментальный материал, эти исследователи пришли к выводу, что равновесие в водном растворе устанавливается значительно быстрее, чем равновесие между водным раствором с породой. В качественном виде это различие скоростей протекания реакций показано на рис. 8. Сущность принципа частичного

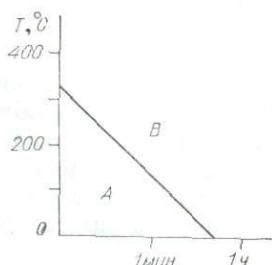


Рис. 8. Обобщенный график зависимости времени установления равновесия от температуры. По П. Б. Бартону и др. [Barton e. a., 1963].

А — равновесие в водном растворе; В — равновесие водный раствор — минералы.

равновесия заключается в следующем. Четко разграничивается: с одной стороны, равновесие водного раствора с растворенными в нем компонентами и выпадающими из него минералами, с другой — равновесие водного раствора с замещаемой породой. В целом система водный раствор — замещаемая порода неравновесна, однако принцип локального равновесия Д. С. Коржинского в отношении водного раствора, растворенных в нем компонентов и выпадающих из него минералов выполняется.

С увеличением температуры скорости двух процессов сближаются, но различие сохраняется до 200—300°C, т. е. охватывает области гипергенного и гидротермального минералообразования (см. рис. 8). Исходя из эмпирического обобщения, П. Б. Бартон и другие рассмотрели принципиальную схему взаимодействия горной породы с просачивающимся через него водным раствором. Основная особенность схемы — выбор в качестве независимой переменной степени протекания реакции водный раствор — горная порода. В каждой точке этой независимой координаты необратимого процесса успевает установиться полное химическое равновесие в водном растворе с растворенными компонентами и выпадающими из него минералами. Геохимически степень протекания интерпретируется как пространственно-временная координата. В каждый дискретный отрезок времени, соответствующий определенному отрезку пути, в направлении которого просачивается раствор, выполняются условия равновесия в системе водный раствор — растворенные в водном растворе компоненты — выпадающие из водного раствора минералы. Состав раствора и состав выпадающих минералов будет изменяться вдоль пространственно-временной координаты. П. Б. Бартон и другие представили наглядную качественную модель этого процесса, приводящего к формированию минеральной зональности в рудном теле (рис. 9).

Хотя сходные положения высказывались ранее и не только в геохимии, но и в иных областях приложения физикохимии, четкая и ясная постановка П. Б. Бартоном и другими проблемы применительно к механизму формирования минеральной зональности послужила отправной предпосылкой создания Г. Хельгесоном [Helgeson, 1967b] алгоритма расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем на основе принципа частичного равновесия.

Г. Хельгесон впервые показал, что, опираясь на принцип частичного равновесия, можно численно изучать на ЭВМ физикохимические модели необратимой эволюции геохимических систем, не выходя за пределы действия обычной равновесной термодинамики. Результаты физико-химического моделирования необратимой эволюции геохимических систем Г. Хельгесон предложил выносить на диаграммы $(\lg m) - (\lg v)$, где m — число молей выпадающих минералов и зависимых компонентов водного раствора на 1 кг H_2O , а v — степень протекания процесса взаимодействия водного раствора с горной породой.

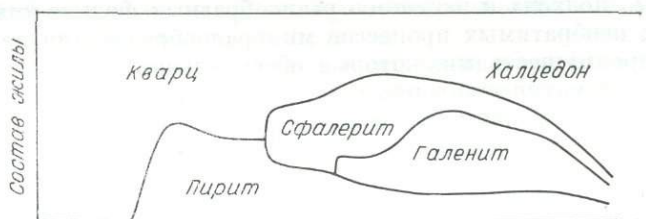
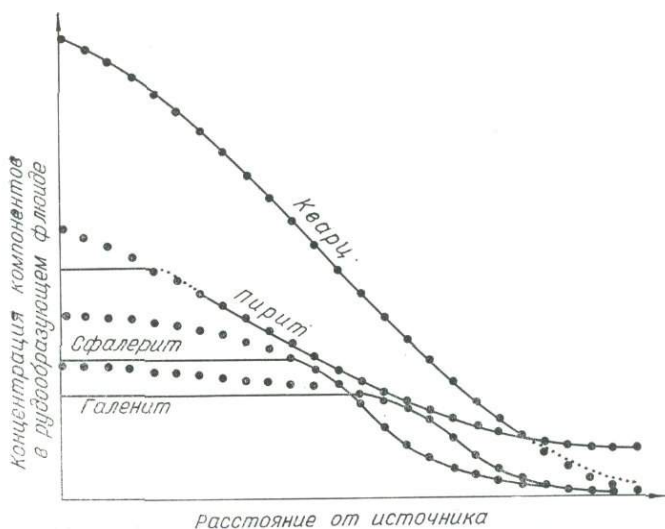


Рис. 9. Качественный график изменения рудообразующего раствора по мере его просачивания от источника. По П. Б. Бартону и др. [Barton e. a., 1963].

Вверху — изменение растворимости от источника раствора. Равновесная растворимость минералов показана кружками, концентрация в водном растворе — сплошные линии, концентрация перенасыщенного раствора — пунктирные. Внизу — относительные количества выпадающих из раствора минералов.

Алгоритм Г. Хельгесона после некоторых дополнений и изменений послужил основой создания машинных программ французскими исследователями, занимающимися вопросами гипергенного минералообразования [Fritz, 1976; Fritz, Tardy, 1976; Gourmelon e. a., 1977; Fouillas e. a., 1977; Droubi e. a., 1976]. Это единственные известные нам примеры машинной реализации алгоритма Г. Хельгесона (за исключением его собственной разработки) в геохимических приложениях.

Причиной медленного распространения алгоритма Г. Хельгесона является его архаичность — использование громоздкой схемы стехиометрических уравнений реакций вместе с их уравнениями действия масс, а также недостаточно строгая и четкая постановка

задачи расчета необратимой эволюции геохимических систем в формальном отношении. Несовершенен он и с точки зрения метода численного расчета химического равновесия по координате степени протекания процесса.

Независимо от результатов Г. Хельгесона автором разработан другой подход к решению физико-химического моделирования на ЭВМ необратимых процессов минералообразования [Карпов, 1971а]. Задача физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на основе принципа частичного равновесия ставится согласно развиваемому нами общему подходу как задача численной минимизации функции свободной энергии мультисистемы методами математического программирования. Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимого растворения и замещения горной породы расчленим на последовательные элементарные этапы. На каждом элементарном этапе процесса решается одна задача химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии мультисистемы, характеризующей весь процесс в целом.

Такая постановка носит более общий и универсальный характер. Она способствует формированию в геохимии единого теоретического подхода к изучению разнообразных физико-химических моделей необратимых процессов минералообразования на ЭВМ со всеми преимуществами, которые обеспечивает использование аппарата математического программирования.

Опираясь на принцип частичного равновесия, строим алгоритм численного изучения на ЭВМ эволюции неравновесной мультисистемы водный раствор — горная порода на ее пути к конечному равновесному состоянию. Прежде чем перейти к непосредственному изложению алгоритма численного изучения физико-химических моделей необратимых процессов минералообразования, рассмотрим основные положения, связанные с самой возможностью изучения необратимых процессов минералообразования на основе приложения методов равновесной термодинамики.

Вопрос о возможных пределах приложения термодинамики обратимых процессов к изучению необратимой эволюции минералообразования стал предметом обсуждения у многих исследователей (Голубев, 1970; Фации метаморфизма, 1970; Калинин и др., 1971; Helgeson, 1971). В целом можно отметить довольно значительное расхождение 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 природного минералообра-

зования. По их мнению, представление неравновесной системы как совокупности локально-равновесных участков содержит в себе противоречие. Дробление системы даже на очень небольшой 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 факта, что наблюдаемые в метаморфических породах минеральные парагенезисы отсутствуют ... вне соответствующей области их устойчивости в координатах значений температур, давлений и потенциалов всех компонентов» [Фашии метаморфизма, 1970, с. 139].

Вполне определенную точку зрения отстаивает В. С. Голубев, 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 твердой фаз. В случае необратимых реакций гетерогенные процессы геохимической миграции можно охарактеризовать лишь использованием уравнений баланса вещества и кинетики протекающих в системе реакций» [Голубев, 1970, с. 25].

Если рассматривать позицию В. С. Голубева как утверждение того, что в принципе 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 возможно лишь в условиях, весьма близких к равновесным. 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.

Можно условно выделить три уровня детальности физического описания природных процессов. Первый уровень — феноменологический. Это классическая термодинамика и термодинамика необратимых процессов. Феноменологический подход позволяет

природные наблюдения и экспериментальные результаты сопоставлять с основными началами термодинамики. Вместе с тем, как это особенно ярко видно на примерах 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. Такой подход позволяет получать ценные научные результаты без знания детальной физической модели объекта или явления. В это же время феноменологический подход, опираясь на фундаментальные положения термодинамики, открывает большие возможности с общих позиций разобраться и в физическом содержании изучаемой модели или, по крайней мере, помогает организации более целеустремленной 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 связей и потенциалов и т. д. Ко второму уровню относится и статистическая термодинамика, а также кинетика химических реакций. Последняя предполагает существование данных о механизме различных типов реакций.

Третий уровень — изучение объектов и процессов квантово-механической теорией. Здесь в принципе можно наиболее глубоко понять физику процессов, происходящих в природе.

Конечно, это деление во многом условно. Результаты, полученные на более глубоком физическом уровне, применяются на более высоких ступенях физической иерархии наук. 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, накопленным уровнем физической 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 еще недостаточно изучены. Здесь предстоит выполнить весьма большой объем экспериментальных и теоретических исследований. Естественно, что наиболее эффективной областью применения химиче-

ской кинетики являются процессы, происходящие в физически хорошо изученных простых и простейших (с петрологической точки зрения) системах типа плазмы, гомогенных газовых смесей или разбавленных идеальных растворах.

Слишком оптимистическая точка зрения о больших возможностях чисто кинетического подхода в изучении процессов природного минералообразования кажется нам сейчас преждевременной. Кинетика — необходимое и очень важное звено в общей программе физико-химических исследований в геохимии, но она не исключает и других подходов к изучению необратимой эволюции природных процессов минералообразования. Это необходимо вслед за В. А. Жариковым подчеркнуть со всей определенностью.

Наиболее существенная особенность природных процессов гипергенного и гидротермального минералообразования заключается в том, что они подчиняются принципу частичного равновесия. А этот феноменологический принцип, как будет показано ниже, позволяет изучать пути необратимой эволюции геохимических систем методами равновесной термодинамики даже в таких явно неравновесных процессах, как процессы выветривания.

Область приложения принципа частичного равновесия распространяется и на такие неравновесные процессы, как процессы последовательного минералообразования в экспериментальных исследованиях, моделирующих процессы выветривания и гидротермального изменения [Lagache, 1965; Wollast, 1967]. Выводы этих работ подтверждаются и экспериментально [Калинин и др., 1971; Калинин, 1973].

Механизм взаимодействия водный раствор — горная порода еще недостаточно выяснен [Lagache, 1976; Massard, Decarreau, 1977; Petrovič e. a., 1976; Busenberg, Clemency, 1976; Massard, 1977; Helgeson, 1971]. Наиболее аргументированные данные [Berner, 1977; Massard, 1977; Petrovič e. a., 1976] свидетельствуют в пользу механизма простого растворения силикатов и алюмосиликатов без образования промежуточных слоев вновь образованных минералов, как предполагал раньше Г. Хельгесон [Helgeson, 1971]. Выпадение новых минеральных фаз происходит согласно принципу частичного равновесия по мере насыщения водного раствора относительно тех минеральных фаз, которые должны выпадать, поскольку достигнуты условия равновесия.

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

Таким образом, даже в безусловно неравновесных процессах выветривания и в кинетических экспериментах по последовательному минералообразованию выполняются условия частичного равновесия. Геохимическое значение этого вывода трудно переоценить. Опираясь на принцип частичного равновесия, можно ут-

верждать, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы. Этим самым исключаются из рассмотрения сложные и многообразные совокупности кинетических реакций, механизмы которых нам в большинстве своем неизвестны, так же как неизвестны сами реакции. Мы довольствуемся макроскопическим описанием системы, рассматривая только линейно-независимую систему уравнений реакций, число которых не может быть больше числа независимых компонентов системы. Но отказ от кинетического подхода (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. Привлечение кинетической схемы реакций в данном случае оказывается излишним.

При описании методами равновесной термодинамики необратимых процессов приходится решать проблему, связанную с координатой времени, которая не фигурирует в уравнениях равновесной термодинамики. По нашему мнению, при существующем недостатке эмпирических данных по абсолютным скоростям растворения минералов или скоростям их превращений следует использовать относительные скорости, выраженные как отношения степеней полноты протекания реакций. Этот метод, несмотря на недостаток эмпирических данных, позволяет исследовать возможные пути необратимой эволюции геохимических систем при различных исходных предположениях в отношении скоростей растворения и превращения. Выбор наиболее вероятных моделей должен строиться 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, неравномерного по отношению к исходным минералам, будут выпадать те минералы, с которыми согласно принципу частичного равновесия в данный момент времени равновесен раствор данного состава. Изменение химического состава раствора будет продолжаться 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 будет зависеть от соотношения площадей поверхности различных минералов в различных 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.

Рассмотрим неравновесную минеральную ассоциацию, состоящую из $n(R)$ фаз. Обозначим через x_j^0 ($j \in J$; $\alpha \in R$), где $R = \{1, \dots, n(R)\}$, x_j^0 — 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 будет в общем случае непрерывно меняться, что связано с различной скоростью протекания реакций у различных фаз неравновесной минеральной ассоциации или с эффектами процессов растворения и испарения. Таким образом, каждый r -й элементарный этап процесса, к которому применим принцип частичного равновесия, будет иметь свое уравнение баланса масс и свой локально-равновесный парагенезис, включая водный раствор и газовую фазу. Введем согласно методу Де-Донда [Пригожин, Дефэй, 1966] условную величину: степень протекания реакции v_α ($\alpha \in R$), характеризующую изменение массы фазы α в реакции α во времени. Числовые значения скоростей реакции минералообразования в большинстве случаев неизвестны. Поэтому при физико-химическом моделировании можно использовать относительные скорости, так же как это делают Г. Хельгесон и др. [Helgeson e. a., 1969].

Для определенности будем брать отношение степени протекания реакции к 1-й: $\Psi_\alpha = v_\alpha/v$, где $v = v_1$. 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 -й шаг алгоритма в общем виде представлен следующими основными операциями:

$$1) v^r = v^{r-1} + \Delta v^r;$$

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

здесь $\Theta_{\alpha j}$ — стехиометрический коэффициент для компонента j в реакции α ;

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

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

Таким образом, в построенном алгоритме на каждом шаге Δv^r решается задача выпуклого программирования. Это решение ха-

рактизует условие частичного 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 проведения специальной работы по составлению стехиометрических уравнений основных и побочных реакций. Мы представляем стехиометрические уравнения реакций таким образом, что каждый компонент исходной фазы стоит в правой части уравнений, а составляющие его стехиометрические единицы — в левой. Поэтому каждый компонент будет участвовать в одной реакции и знак суммирования убирается. Но это означает, что $\Theta_{\alpha j} \equiv x_j^0$ ($j \in J$; $\alpha \in R$).

В зависимости от особенностей конкретных геохимических моделей общую схему алгоритма можно детализировать в различных вариантах. При этом из общей схемы видно, что различные варианты вычислительных процедур, построенных на его основе, будут отличаться способом получения последовательности векторов b^r ($r = \overline{1, t}$). Особенности изменения вектора b^r в его последовательности и будут характеризовать особенности необратимой эволюции изучаемой модели. Эта схема формирования b^r позволяет исследовать на ЭВМ довольно разнообразный круг моделей необратимой эволюции геохимических систем. В частности, по этой схеме можно исследовать процессы необратимой эволюции при растворении с одновременным испарением и выносом — привносом отдельных компонентов.

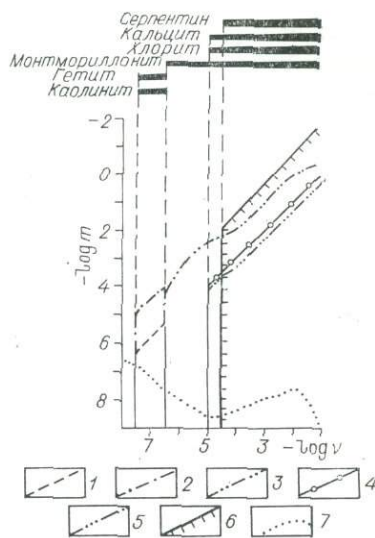
Не представляет труда распространить общую схему алгоритма для расчета необратимой эволюции открытых систем или таких систем, когда на r -м шаге какой-либо i -й независимый компонент переходит во вполне подвижное состояние. Естественно, что при наличии более точной информации о характере изменения v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

Должны отметить, что координата времени вводится через степени протекания реакций и относительные скорости растворения, или, в более общей постановке, скорости превращения минералов. Следует уточнить, что при введении временной координаты мы ограничиваемся микроскопическим описанием превращений, не рассматривая кинетическую схему реакций.

Нами разработан специальный программный модуль расчета необратимой эволюции мультисистем, который включен в программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6». Модуль обеспечивает численное изучение на ЭВМ БЭСМ-6 широкого класса задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования (и других, в том числе технологических процессов), в которых прямо или косвенно используется предложенный выше алгоритм расчета необратимой эволюции геохимических мультисистем на основе принципа частичного равновесия методами математического программирования. Назовем наиболее распрост-

Рис. 10. Последовательность минералообразования при инфильтрационном метасоматическом взаимодействии дождевой воды с дунитом, 25°C , $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$, восстановительные условия. Вверху схематическая зональность при инфильтрации дождевой воды в дуните.

1 — гетит; 2 — каолинит; 3 — монтмориллонит (железomagнезальная разновидность); 4 — вальцит; 5 — хлорит; 6 — серпентин; 7 — концентрации водородного иона. m — число молей на 1 кг H_2O , v — степень протекания процесса взаимодействия дождевой воды с дунитом (пространственно-временная координата процесса).



раненные задачи: расчеты эволюции геохимических систем в необратимом процессе взаимодействия водный раствор — горная порода; процессы испарения; физико-химические модели привноса — выноса зависимых и независимых компонентов мультисистемы; комбинированные физико-химические модели с одновременным протеканием процессов испарения, привноса — выноса и взаимодействия водный раствор — горная порода. Причем привнос — вынос может происходить в любых фазах мультисистемы, минералах и газовой смеси. С помощью этого же модуля легко рассчитывается состав мультисистемы по ее независимым компонентам, по заданному фазовому составу или по заданному составу зависимых компонентов.

В качестве примера на рис. 10 показан рассчитанный нами профиль выветривания на дунитах. Расчет выполнен на программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6», краткая характеристика которого будет дана в гл. II настоящей работы. Общее время вычислений 15 элементарных этапов в мультисистеме, состоящей из 25 минеральных фаз, 100 зависимых компонентов и 12 независимых компонентов, составило вместе с вводом и выдачей данных 18 мин машинного времени на БЭСМ-6. Более сложный пример физико-химической модели необратимых процессов формирования зональных кор выветривания на горных породах среднего состава (состав гранодиорита) в открытых и закрытых мультисистемах в зависимости от режима парциального давления углекислоты рассмотрен в гл. III настоящей работы.

Среди геохимиков, занимающихся вопросами химической термодинамики природного минералообразования, сложилось устойчивое убеждение, что методы равновесной термодинамики непригодны для изучения неравновесных процессов. Мы видим, 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 посылах 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 натуральном масштабе, если для этого имеется соответствующая информация.

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

§ 12. Обратные физико-химические задачи в геохимии и петрологии

Под обратными задачами будем понимать задачи физико-химического моделирования, обеспечивающие определение физико-химических параметров среды минералообразования и термодинамических характеристик индивидуальных веществ по той эмпирической информации, которой располагают геохимия, петрология и смежные области знания.

Обратные физико-химические задачи играют исключительно важную роль в геохимии и петрологии. Дальнейшее развитие теории эндогенного и гипергенного минералообразования, в том числе теории образования месторождений полезных ископаемых, решающим образом зависит от повышения точности оценки физико-химических параметров среды минералообразования, а также от расширения фонда надежных термодинамических характеристик индивидуальных веществ, представляющих интерес в геохимии и петрологии.

Выделим следующие четыре класса обратных физико-химических задач.

1. Определение термодинамических свойств части зависимых компонентов минеральных мультисистем по известным термодинамическим свойствам другой части зависимых компонентов этой же мультисистемы. В исходные данные этого класса задач обязательно включают экспериментальные или полевые данные о растворимости, информацию о концентрации некоторых зависимых компонентов в водном растворе и мольных количествах зависимых компонентов и фаз мультисистемы в условиях ее термодинамического равновесия.

2. Нахождение температуры и давления по равновесному фазовому составу мультисистемы. Под фазовым составом подразуме-

меваются данные о мольных количествах зависимых компонентов и мольных количествах фаз в равновесном составе мультисистемы. Предполагаются известными и термодинамические характеристики зависимых компонентов мультисистемы.

3. Расчет парциальных давлений (или парциальных летучестей) газов в резервуаре, равновесном с открытой системой. Предполагается известным аналитический состав открытой системы относительно инертных и вполне подвижных независимых компонентов, а также термодинамические свойства зависимых компонентов в открытой системе и резервуаре, температура и общее давление.

4. Расчет термодинамических свойств минералов, равновесных с водным раствором или газовой фазой, содержащих все независимые компоненты минералов.

Разделение обратных физико-химических задач на четыре класса удобно в практическом отношении. Каждый выделенный класс имеет вполне определенные области геохимических и петрологических приложений, характеризуется рядом особенностей в постановке, в составе исходной информации, в процедуре решения, находящихся свое отражение в алгоритме и программе. Но между классами нет резких границ. Возможны и комбинированные постановки обратных физико-химических задач.

В теоретическом плане обратные физико-химические задачи в геохимических и петрологических приложениях, естественно, разделяются на два типа. В первый тип объединяются первый и второй классы, во второй — третий и четвертый. В дальнейшем изложении вначале рассмотрим обратные физико-химические задачи, поставленные как обратные задачи математического программирования, а затем исследуем обратные задачи, сводящиеся к расчету равновесия в открытых системах, получаемых разбиением единой закрытой системы на две подсистемы: собственно открытую систему и резервуар.

Алгоритмы решения обратных физико-химических задач часто состоят из специально организованной серии (или серий) решений прямых задач. Например, построение петрогенетической сетки в координатах температуры и давления производится путем решения некоторого множества прямых задач. Непосредственной целью построения является оценка той области температуры и давления, высекаемой на петрогенетической сетке, которой соответствует поле устойчивости конкретного минерального парагенезиса. Вся процедура сводится к решению обратной физико-химической задачи, достигаемому, правда, косвенным путем. Но в других случаях обратные физико-химические задачи не сводятся к простому синтезу решений некоторого конечного множества прямых задач. Они ставятся как единые, специального вида задачи, решения которых дают оценку неизвестных физико-химических характеристик индивидуальных веществ.

Обособление обратных физико-химических задач в самостоя-

тельный тип, несмотря на то, что алгоритмы их решения включают решения на отдельных этапах некоторой серии прямых задач, имеет глубокое теоретическое и практическое значение. В отличие от прямых задач обратные задачи, как правило, обладают более сложной структурой. Их качественный анализ с точки зрения выявления тех исходных условий, которые в принципе обеспечивают получение единственных решений, разработка эффективных алгоритмов решения и машинных программ требуют специального подхода, который не используется в прямых задачах.

Анализ обратных физико-химических задач, сформулированных в виде целостного математического объекта, позволяет с единых теоретических позиций понять и объяснить то общее, что объединяет частные, на первый взгляд, ничем не связанные между собой постановки различных обратных задач геохимии и петрологии. Систематический подход к обратным физико-химическим задачам как к задачам, качественно обособленным от прямых задач, с четко определенной и специфической структурой входных данных и условий, выбором однозначных критериев решения, дает в руки геохимиков тот общий руководящий принцип, с помощью которого находится способ оценки физико-химических параметров среды минералообразования и значений термодинамических свойств веществ независимо от частных особенностей конкретной постановки; он облегчает организацию методически целенаправленной программы сбора, накопления и обработки полевой и экспериментальной информации.

Решая обратные физико-химические задачи в специальной постановке, мы намного сокращаем затраты машинного времени, существенно повышаем эффективность использования ЭВМ, освобождая себя от рутинной вспомогательной работы. Следует добавить, что многие обратные физико-химические задачи вообще не поддаются точному решению косвенными методами: совмещением диаграмм, построением петрогенетических сеток, использованием аналитических данных о составе природных вод. Решение обратных задач, поставленных именно как обратные задачи, представляет самостоятельную проблему физико-химических исследований в геохимии и петрологии.

Прежде чем приступить к непосредственной постановке обратных физико-химических задач, остановимся кратко на тех методах их решения, которые существуют сейчас в аналитической химии, геохимии и петрологии. До недавнего времени в аналитической химии широко практиковались элементарные графические и аналитические методы обработки результатов экспериментальных определений различных свойств систем в зависимости от контролируемого изменения их состава и внешних факторов состояния. С помощью этих методов определяются возможная стехиометрия реакций и ее термодинамические характеристики [Ф. Россоти, Х. Россоти, 1965; Батлер, 1973]. Применение эле-

ментарных графических и аналитических методов в какой-то мере оправдано в простейших случаях, когда заведомо известно, что в системе образуется не более одного-двух сравнительно устойчивых комплексов. В более сложных многокомпонентных системах эти методы оказываются малоприменимыми. Приходится прибегать к дополнительным предположениям с целью упрощения модельного отображения термодинамической структуры исследуемой системы. Многомерная задача редуцируется к задаче с одним-двумя неизвестными, что неизбежно снижает точность обработки экспериментальных данных.

В последние годы появились многочисленные работы, в которых предложены различные методы определения физико-химических параметров и констант равновесия с помощью ЭВМ [Исследование химических равновесий, 1974; Николаева и др., 1975; Щербакова и др., 1975; Гонтарь и др., 1975; Гонтарь, 1976; Фиалко, Кумок, 1977; Круглов, Бугаевский, 1975, 1976].

В работах В. О. Круглова и А. А. Бугаевского (1975, 1976) получил свое дальнейшее развитие метод С. Р. Бринкли [Brinkley, 1947]. Во-первых, он был распространен на изучение равновесий в водных растворах электролитов, во-вторых, обобщен на решение обратных задач — расчет констант равновесия в водных растворах, в-третьих, экспериментально проверен на многочисленных и разнообразных задачах аналитической химии.

Различные подходы к расчету термодинамических характеристик реакций в растворах по экспериментальным данным были предложены В. Н. Кумоком, В. Г. Гонтарем, Э. С. Щербаковой, Л. С. Николаевой и др. В этих подходах реализуется как метод минимизации свободной энергии, так и метод, использующий матричную запись уравнений реакций. Стратегия планирования эксперимента в решении обратных задач аналитической химии была предложена в работах В. Н. Кумока, В. Г. Гонтаря, Л. С. Николаевой и др.

Одной из проблем в решении обратных задач в аналитической химии является оценка точности искомых параметров. Трудности возникают из-за нелинейности критериальной функции по параметрам и сильной закоррелированности искомых величин между собой [Фиалко, Кумок, 1977]. Простой и надежный способ предложен Э. С. Щербаковой и др. (1975). Доверительные интервалы параметров находятся посредством процедуры сеточного скарирования окрестности решения в диапазоне экспериментальных погрешностей входных данных обратных задач.

Во всех предложенных подходах решения обратных физико-химических задач аналитической химии ставятся задачи с определенным видом химического равновесия. Это обстоятельство связано, с одной стороны, с действительной спецификой обратных задач аналитической химии, с другой — со сложившимися традициями. Более сложные и общие случаи, представляющие основной интерес в геохимии и петрологии, — обратные физико-хими-

ческие задачи в мультисистемах (закрытых и открытых) с одновременным участием твердых фаз-растворов, водного раствора электролита (до критической температуры) и газовой фазы — в аналитической химии, насколько известно автору, не рассматривались.

В геохимии и петрологии большое внимание уделяется задачам определения температуры и давления по результатам петрологических наблюдений. Это задачи геотермобарометрии. Температура и давление определяются по коэффициентам распределения изоморфных компонентов в сосуществующих минералах. Постановка задач геотермобарометрии, их решение и петрологические приложения рассмотрены в ряде монографий [Перчук, 1970; Саксена, 1975; Перчук, Рябчиков, 1976; Жариков, 1976; Термо- и барометрия..., 1977; Фации метаморфизма, 1970; Добрецов и др., 1974].

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

Понятно, что, создавая «эксплуатационные» геотермобарометры, подобные широко известному «гранат-биотитовому геотермометру» Л. Л. Перчука, помимо теоретических посылок руководствуются и чисто утилитарными соображениями, исходя из реальных информационных возможностей современной геохимии и петрологии. Учет всех осложняющих факторов стал бы непреодолимым препятствием на пути создания рабочих геотермобарометров. Это немаловажное и часто решающее обстоятельство нельзя упускать из виду, когда обсуждается вопрос о границах применимости, точности и надежности того или иного геотермобарометра. Создание эмпирических геотермобарометров на основе коэффициентов распределения в сосуществующих минералах относится к одному из серьезных достижений геохимии и петрологии последних десяти лет. Здесь трудно было ожидать значительного прогресса, если бы геотермобарометрия ориентировалась только на экспериментальные материалы по твердым растворам минералов. Л. Л. Перчук развил подход, в котором в полной мере используется статистически обработанная и петрологически систематизированная информация о распределении компонентов в природных минеральных парагенезисах. Постоянный геологический контроль исключает появление слишком грубых ошибок, позво-

ляет хотя бы приближенно наметить возможные области температур и давлений, в которых «работает» конкретный геотермометр.

С помощью петрологического метода Л. Л. Перчука удастся получить исходное приближение в общем итерационном процессе уточнения физико-химических параметров природного минералообразования посредством одновременного использования экспериментальной и полевой информации.

Вместе с тем очевидно, что если иметь в виду систематическое применение ЭВМ в решении задач геотермометрии, то существующая теоретическая основа — зависимость коэффициентов распределения элементов в сосуществующих минералах от температуры и давления — не может быть признана удовлетворительной. Термодинамическая модель геотермометрии, ориентированная на использование ЭВМ, должна с самого начала строиться таким образом, чтобы в ней учитывалось влияние всех зависимых компонентов минеральных систем. Совершенно необходимо использование той ценной информации, которая связана с изменениями мольных количеств всех фаз парагенезиса, а не только с изменениями концентраций отдельных зависимых компонентов в двух-трех сосуществующих минералах данного парагенезиса. В термодинамической модели следует предусмотреть определение температуры и давления не только по одному, а одновременно по нескольким минеральным парагенезисам, взятым, например, из одного и того же участка метаморфической толщи, в пределах которого температура и давление могут быть приняты постоянными. При этом обратные задачи должны ставиться не только в системах, но главным образом и в мультисистемах, закрытых и открытых. Машинная технология решения обратных задач физикохимии в геохимии и петрологии предъявляет и определенные требования к уровню их формализации.

Покажем, что развиваемый нами единый подход к постановке и решению прямых задач физико-химического моделирования как задач математического программирования приложим и к постановке и решению обратных физико-химических задач природного минералообразования.

Постановка обратных физико-химических задач геохимии и петрологии как обратных задач математического программирования. Запишем прямую задачу определения равновесного состава мультисистемы в изобарно-изотермических условиях как задачу выпуклого программирования: найти

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x) / x \in M\} \quad (12.1)$$

и

$$p = G(\hat{x}).$$

В (12.1) $G(x)$ — изобарно-изотермический потенциал мультисистемы G (потенциал Гиббса), деленный на произведение RT , — выпуклая скалярная непрерывная функция вектора x , определен-

ная на выпуклом многогранном ограниченном множестве M . Подробная термодинамическая и математическая характеристика структуры множества M и функции $G(x)$ была уже дана в § 3—5 гл. I настоящей работы. Для цельности и законченности изложения еще раз кратко охарактеризуем множества M и функции $G(x)$, что облегчит понимание постановки обратных задач физико-химического моделирования как обратных задач выпуклого программирования. Множество M есть пересечение двух множеств:

$$M = M1 \cap M2. \quad (12.2)$$

Множество $M1$ определяется как

$$M1 = \{x/x \in E^m, Ax = b, x \geq 0\}. \quad (12.3)$$

В (12.3) E^m — m -мерное евклидово пространство; x — вектор размерности $m = n(L)$, элемент которого x_j ($j \in L$) — мольное количество зависимого компонента j в мультисистеме; L — множество всех зависимых компонентов мультисистемы; A — матрица коэффициентов линейных уравнений баланса масс (в том числе уравнения электронейтральности, если оно необходимо) задачи (12.1). Размерность A равна $m \times n$:

$$A = \|a_{ij}\|, \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, m.$$

В задачах физико-химического моделирования элемент a_{ij} матрицы A — это стехиометрический коэффициент, показывающий число молей независимого компонента i в зависимом компоненте j . Но в общем случае a_{ij} может быть, например, молекулярным объемом j -го зависимого компонента в i -м уравнении системы $Ax = b$, связывающего общий заданный объем мультисистемы с молекулярным объемом ее отдельных зависимых компонентов и фаз. Если задаются дополнительные ограничения на состав или содержание какой-либо отдельной фазы мультисистемы, например, фиксируется количество свободной воды, то коэффициенты a_{ij} в матрице A соответствуют этому дополнительному условию. Могут быть и другие дополнительные ограничения, вводимые в систему $Ax = b$ в зависимости от конкретных особенностей задачи физико-химического моделирования. b — n -мерный вектор исходного химического состава мультисистемы, элемент которого b_i — общее число молей независимого компонента i в мультисистеме. Элементами вектора b могут быть и другие по своему физико-химическому содержанию величины, вводимые в качестве дополнительных ограничивающих условий. Например, объем всей мультисистемы или ее отдельных фаз, концентрации отдельных зависимых компонентов, которые по условию задачи должны быть строго фиксированы, содержание i -го независимого компонента в поровом растворе и т. п.

$$M2 = \{x/\theta x - EX = 0, X' = (X_1, \dots, X_n(\Phi_{S_0}))\}; \quad (12.4)$$

и если $x_j = 0$, то и $X_\alpha = 0$ при $j \in l_\alpha$ и $\alpha \in \Phi_{S_0}$. В (12.4)

$$X_\alpha = \sum_j x_j, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{S_0} \text{ и } \Phi_{S_0} = \{\alpha/\alpha \in \Phi, n_0(l_\alpha) > 1\};$$

Φ — множество всех фаз мультисистемы, а Φ_{S_0} — подмножество ($\Phi_{S_0} \subset \Phi$) тех фаз мультисистемы, которые задаются в исходных условиях как фазы-растворы, т. е. фазы, содержащие, по крайней мере, не менее двух независимых компонентов. Последнее обстоятельство и отмечается условием $n_0(l_\alpha) > 1$, где $n_0(l_\alpha)$ — число независимых компонентов в фазе α задаваемых в исходных условиях задачи физико-химического моделирования. X_α — общее число молей независимых компонентов в фазе $\alpha \in \Phi_{S_0}$; l_α — подмножество независимых компонентов в фазе α ; E — единичная матрица размерности $n(\Phi_{S_0}) \times n(\Phi_{S_0})$. Матрица $\Theta^{15)}$ имеет структуру

$$\begin{bmatrix} 1, \dots, 1 & & \\ & \leftarrow n_0(l_\alpha) \rightarrow & \\ & 1, \dots, 1 & \\ & & & 1, \dots, 1 \end{bmatrix}$$

размерностью $n(\Phi_{S_0}) \times n(L_{S_0})$, где

$$n(L_{S_0}) = \sum_\alpha n_0(l_\alpha), \quad \alpha \in \Phi_{S_0}.$$

Множества $M1$ и $M2$ — выпуклые многогранные ограниченные множества и их пересечение (множество M) также является выпуклым многогранным ограниченным множеством.

Явное аналитическое выражение $G(x) = \frac{G}{RT}$ имеет вид

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

где g_j — эмпирическая термодинамическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала одного моля зависимого компонента j мультисистемы при данной температуре, давлении и соответствующем выборе отчетного состояния для коэффициента активности γ_j этого же компонента; γ_j — коэффициент активности зависимого компонента j при соответствующем выборе стандартных и отчетных состояний; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Входными данными прямой задачи (12.1) являются значения g_j , $j \in L$. Кроме того, предполагается известной явная аналитиче-

¹⁵⁾ Термодинамически системой уравнений $\Theta x - Ex = 0$ (уравнениями «нормировки») задается структура компонентного состава фаз мультисистемы, которая находит свое полное отражение в системе теоретико-множественных обозначений (гл. I, § 4).

ская зависимость $\ln \gamma_j$ от состава мультисистемы, т. е. от вектора x :

$$\ln \gamma_j = f(a, x), \quad (12.5)$$

где a — вектор эмпирических или полуэмпирических параметров. В водных растворах электролитов коэффициенты активности зависимых компонентов рассчитываются по какой-либо модификации уравнения Дебая — Хюккеля. В геохимических приложениях широкое распространение получила модификация Г. Хельгесона [Helgeson, 1969]. Она используется и в программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6». Достоинство модификации Г. Хельгесона — возможность с удовлетворительным приближением рассчитывать коэффициенты активности зависимых компонентов в концентрированных водных растворах NaCl (до 3 молей NaCl на 1 кг H₂O) до температуры 300—350°C. Модифицированное уравнение Г. Хельгесона имеет вид

$$\lg \gamma_j = - \frac{A \cdot e_j^2 \sqrt{I}}{1 + d_j B \sqrt{I}} + B' I, \quad (12.6)$$

где A и B — характеристические параметры Дебая — Хюккеля, зависящие от температуры; e_j — заряд зависимого компонента j ; d_j — эффективный «радиус» зависимого компонента j в водном растворе; B' — параметр «опорного электролита», в данном случае электролита, содержащего NaCl; I — ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_j e_j^2 x_j, \quad j \in S_w^0,$$

где S_w^0 — множество зависимых компонентов водного раствора, исключая компонент самого растворителя — воду.

К элементам вектора a в (12.5) могут быть отнесены параметры d_j и B' уравнения (12.6), которые находятся путем эмпирического подбора. Детальный анализ различных модификаций уравнения Дебая — Хюккеля с точки зрения их приложимости к задачам геохимии был выполнен Р. П. Рафальским (1973).

Коэффициенты активности зависимых компонентов мультисистемы могут вводиться в исходные данные и как фиксированные величины, например, коэффициенты активности газов в их смесях, когда предполагается выполнение правила летучести. Зависимость γ_j от состава мультисистемы может описываться и другими эмпирическими и полуэмпирическими зависимостями. Так, коэффициенты активности миналов в твердых минеральных растворах рассчитываются по уравнениям, в которых используются различные аппроксимационные модели зависимости коэффициентов активности миналов от их мольных долей в минералах. Эти модели рассматриваются в работах С. Саксена (1975), Л. Л. Перчука и И. Д. Рябчикова (1976) и во многих журнальных статьях, как отечественных, так и зарубежных.

Нельзя ли так переформулировать и затем решить задачу (12.1), чтобы при заданных P и T определить не только равновесный состав мультисистемы — вектор x , но также и некоторые неизвестные значения g_j ? Вопрос можно поставить шире: нельзя ли путем специальной постановки задачи физико-химического моделирования как задачи выпуклого программирования определить, при введении в исходные условия задачи дополнительной информации, некоторые неизвестные параметры функции $G(x)$? Ими могут быть, как уже отмечалось, неизвестные значения функций g_j некоторых зависимых компонентов, параметры d_j и B' в (12.6) и, наконец, температура и давление.

Относительно температуры и давления, поскольку эти два параметра имеют исключительное петрологическое и геохимическое значение, следует сказать особо. Пусть, например, известен равновесный состав мультисистемы, т. е. численные значения всех элементов вектора x . Петрологически это означает, что известен полный фазовый состав равновесного минерального парагенезиса: количество молей каждого минерала парагенезиса и число молей зависимых компонентов (в данном случае зависимые компоненты — миналы) в каждом минерале. Если у миналов парагенезиса уравнение теплоемкости имеет вид $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ и их молекулярные объемы принимаются постоянными в изучаемой области температур и давлений, то зависимость g_j от T и P будет иметь следующее явное аналитическое выражение

$$g_j = \left(\Delta G_{j_{298}}^0 \right)_j - S_{298}^0 (T - 298) - A_z a_j - B_z b_j - C_z c_j + V_j (P - 1), \quad (12.7)$$

где A_z, B_z, C_z — функции температуры по В. П. Николаеву и Д. Д. Доливо-Добровольскому; $\left(\Delta G_{j_{298}}^0 \right)_j$ — изобарно-изотермический потенциал образования из термохимически простых веществ j -го минала при 25°C и 1 атм; $\left(S_{298}^0 \right)_j$ — стандартная энтропия j -го минала; a_j, b_j, c_j — эмпирические коэффициенты уравнения теплоемкости j -го минала.

Будем также предполагать, что известны явные аналитические выражения, связывающие коэффициенты активности миналов с температурой, давлением и составом мультисистемы: $\ln \gamma_j = f(T, P, x)$. Обозначим известный состав равновесного парагенезиса через x^0 . Вопрос формулируется следующим образом: найти такие значения T и P в задаче (12.1), чтобы ее решение \hat{x} совпало с x^0 . То есть в данном случае мы ставим типичную задачу геотермобарометрии.

Перейдем к формальной постановке задачи нахождения или уточнения некоторых параметров функции $G(x)$. Обозначим через Π множество тех параметров функции $G(x)$, которые подлежат определению или уточнению. Ими могут быть, как уже отмечено выше, функции g_j , температура, давление, параметры уравнения

Дебая — Хюккеля, коэффициенты аппроксимирующих уравнений, связывающих коэффициенты активности миналов с составом мультисистемы. Сами параметры, подлежащие определению, обозначим через $z_j, j \in \Pi$.

Множество экспериментальных точек, или точек петрологических наблюдений, обозначим через T (не путать с температурой!). При этом предполагается, что в каждой экспериментальной точке решается одна задача (12.1). Например, растворимость твердой фазы измеряется в различных точках шкалы рН. Множество этих точек будет T , а общее число задач (12.1) — $n(T)$. В одном обнажении метаморфической толщи могут отбираться несколько различных минеральных парагенезисов, которые образовались при одних и тех же температуре и давлении. Различие минеральных парагенезисов вызвано различием химического состава переслаивающейся пачки метаморфических пород в обнажении. Множество T в данном случае будет соответствовать отобраным образцам метаморфических пород с различными минеральными парагенезисами. Естественно, что T может состоять и из одной точки. Но мы должны обратить внимание на то весьма важное обстоятельство, что множество экспериментальных точек рассматривается как единый математический объект в одной обратной физико-химической задаче.

Функцию изобарно-изотермического потенциала мультисистемы в t -й точке обозначим $G(x^t, z)$, где x^t — вектор состава мультисистемы в t -й точке, а z — вектор определяемых параметров размерности $n(\Pi)$. Общая функция изобарно-изотермического потенциала в $n(\Pi)$ точках будет

$$G(x^T, z) = \sum_t G(x^t, z), \quad t \in T, \quad (12.8)$$

где x^T — вектор, подвекторами которого являются векторы общим числом $n(T)$. Подчеркнем то обстоятельство, что вектор определяемых параметров z является общим для всех $G(x^t, z) t \in T$ в $G(x^T, z)$. Кроме того, необходимо иметь в виду, что в каждой t -й задаче объекты множеств (12.3) и (12.4) идут под своими индексами: $m^t, A^t, b^t, \Theta^t, X^t, n_0^t(l_\alpha), \Phi^t, \Phi_{S_0}^t, L^t$. В практических задачах одна общая мультисистема может охватывать все экспериментальные точки и точки петрологических наблюдений. Поэтому матрица A задается одной. Но с формальной стороны удобнее каждой экспериментальной точке ставить в соответствие свою матрицу A^t .

Поставленный выше вопрос о нахождении и уточнении параметров задачи физико-химического моделирования как задачи математического программирования в общем формализованном виде формулируется следующим образом: нельзя ли найти вектор неизвестных параметров \hat{z} , используя процедуру минимизации функции $G(x^T, z)$?

Постановка задачи минимизации $G(x^T, z)$ по простой аналогии с задачей (12.1) — найти оптимальные значения x^T и z

$$\hat{x}^T = \arg \min \{G(x^T, z) / x^T \in M^t, t \in T\} \quad (12.9)$$

и

$$p^T = G(\hat{x}^T, \hat{z})$$

не привела бы к ожидаемому результату. Дело в том, что без наложения ограничений на элементы вектора z , т. е. на оцениваемые параметры, решение задачи (12.9) может стать неограниченным. Оцениваемые параметры могут неограниченно уменьшаться или, наоборот, увеличиваться, в то время как значение p^T будет непрерывно и неограниченно уменьшаться, стремясь к $-\infty$.

Решение становится неограниченным и лишенным какого бы то ни было физического смысла. Если, например, ставится задача определения функции g_j зависимого компонента, то ее значение может беспредельно уменьшаться, неограниченно уменьшая также и p^T . Поэтому следует накладывать дополнительные ограничения на те параметры, которые подлежат определению или уточнению. Наложение двусторонних ограничений на элементы вектора z гарантирует получение также и ограниченного решения в задаче минимизации $G(x_j^T, z)$. Это всегда можно сделать в реальных задачах физико-химического моделирования. Здесь совершенно необязательна большая точность. Достаточно так задать ограничения, чтобы потенциально возможные значения оцениваемых параметров достоверно находились внутри отрезков, высекаемых верхними и нижними ограничениями. Например, вероятные границы значений оцениваемой функции g_j зависимых компонентов могут быть предварительно рассчитаны эмпирическими и полуэмпирическими методами. Такая же предварительная оценка температуры и давления по петрологическим данным возможна в задачах геотермобарометрии. Область возможных значений оцениваемых параметров задается наложением двусторонних ограничений-неравенств:

$$z(\min) \leq z \leq z(\max). \quad (12.10)$$

В конкретных задачах параметры могут иметь различные по масштабу диапазоны возможных изменений, различный физический смысл (температура, давление, функции g_j , параметры уравнения Дебая — Хюккеля и т. д.). Поэтому целесообразно произвести преобразование (12.10) к безразмерным нормализованным ограничениям. Это тем более необходимо сделать, поскольку в вычислительной процедуре решения обратных физико-химических задач, как будет показано ниже, используется выборка точек из диапазона возможных значений z в (12.10) по табулированным квазиоптимальным планам. Переменные в этих табулированных каталогах нормированы в интервале $-1 \div +1$. Преобразование осуществляется по формуле

$$z = z^c + \frac{\Delta z}{2} y, \quad (12.11)$$

где $z^c = [z(\max) + z(\min)]/2$, $\Delta z = z(\max) - z(\min)$ и $y \in [-1, +1]$. Теперь задача (12.9) с учетом двусторонних ограничений на определяемые параметры и их нормализации к отрезкам $[-1, +1]$ запишется как задача (в дальнейшем слово «нормализованный» в выражении «нормализованный вектор параметров y » будет опускаться)

$$\hat{x}^T = \arg \min \{G(x^T, y)/x^t \in M^T, t \in T; -1 \leq y \leq +1\}$$

и
$$p^T = G(\hat{x}^T, \hat{y}). \quad (12.12)$$

Предполагается, что задача (12.12) разрешима для любого y в области его определения.

Но одного наложения двусторонних ограничений на определяемые параметры еще недостаточно для содержательной постановки обратной задачи выпуклого программирования. Согласно теореме 1 в § 5 настоящей главы минимум $G(x^T, y)$ будет достигаться с теми значениями элементов вектора y , которые дают

$$\min_y c(y) = \min_y \left[\frac{g_T(y)}{RT} + \ln \gamma(y) \right], \quad y \in [-1, +1].$$

Иначе говоря, решение задачи (12.12) относительно вектора y , если оно существует, можно определить и без вычислений на ЭВМ. Оно видно «на глаз». Достаточно простой подстановки, чтобы установить численные значения элементов вектора y , которые минимизируют вектор параметров c в функции изобарно-изотермического потенциала мультисистемы. Они будут равны или -1 , или $+1$. Ясно, что подобное «решение» не дает ничего нового.

Необходимость определения дополнительных к x^T неизвестных требует обязательного введения в задачу дополнительной экспериментальной или петрологической информации. «Просто так» параметры не определяются. Эта дополнительная информация задается в виде критериальной функции, характеризующей степень согласия экспериментальных или петрологических данных с расчетными. В общем виде критериальная функция может быть задана выражением

$$f(x^T) = \sum_t \sum_k w_k^t (d_k^T - \sum_j a_{kj}^t x_j^t)^2, \quad (12.13)$$

$$t = 1, \dots, n(T), \quad j \in L5^t, \quad k \in N5^t.$$

Рассмотрим структуру критериальной функции (12.13). $L5^t$ — t -е множество зависимых компонентов t -й мультисистемы, которое входит в критериальную функцию с коэффициентами, неравными нулю. Например, если дополнительной информацией в обратной задаче является растворимость кварца в водном растворе, то в t -й экспериментальной точке в множество $L5^t$ войдут только те зависимые компоненты водного раствора, которые содержат

кремний. Компоненты, содержащие другие независимые компоненты, но без кремния, не войдут в множество $L5^t$. Однако условно можно считать, что они входят в критериальную функцию с нулевыми коэффициентами. И другие зависимые компоненты вектора x^T , которые не оказывают никакого влияния на критериальную функцию (12.13), условно можно считать входящими в нее с нулевыми коэффициентами. Это обстоятельство подчеркнуто обозначением критериальной функции $f(x^T)$, хотя в явном виде это не отражено в (12.13), поскольку

$$\sum_t \sum_j 0_j^t x_j^t = 0, \quad t \in T, \quad j \in L^t \setminus L5^t,$$

где $L^t \setminus L5^t$ — множество зависимых компонентов, входящих в критериальную функцию с нулевыми коэффициентами 0_j^t .

Эти оговорки и уточнения необходимы потому, что запись критериальной функции с полным вектором x^T значительно упрощает формульную постановку обратной физико-химической задачи, не отражаясь на ее физическом и математическом смысле.

$N5^t$ — t -е множество независимых компонентов, по которым определяется критериальная функция $f(x^T)$. Это может быть, например, множество некоторых независимых компонентов, которыми определяется растворимость минерала в водном растворе, или содержание независимых компонентов в газовой фазе. Множества $N5^t$, $t \in T$ могут, конечно, указывать и на другие по смыслу коэффициенты критериальной функции (12.13), не связанные непосредственно с независимыми компонентами мультисистемы.

a_{hj}^t — коэффициенты критериальной функции. Если экспериментально измеряемой величиной является растворимость независимого компонента i в водном растворе, то a_{hj}^t — количество молей независимого компонента i в одном моле j -го зависимого компонента из множества $L5^t$ в t -й экспериментальной точке. В общем случае коэффициенты a_{hj}^t могут иметь и другое физическое содержание.

d_h^t — экспериментально измеряемое или петрологически наблюдаемое свойство мультисистемы. Это значения растворимости, содержание минала в t -м парагенезисе, значение рН раствора и т. п.

w_h^t — весовые коэффициенты. Будем полагать, что всегда $w_h^t > 0$.

Критериальная функция (12.13) может иметь и более простой вид. Например, если задается $n(T)$ минеральных парагенезисов из одного участка метаморфической толщи, то

$$f(x^T) = \sum_j \sum_t (d_j^t - x_j^t)^2, \quad j \in L^t, \quad t \in T \quad (12.14)$$

где d_j^t , $j \in L^t$ — известные мольные количества миналов в t -м парагенезисе, а x_j^t — эти же величины, получаемые расчетом.

Математически формула (12.14) эквивалентна формуле (12.13). Выбор критериальной функции (12.13) как суммы квадратов невязок между измеряемыми и рассчитываемыми величинами предпочтителен потому, что $f(x^T)$ обладает очень полезным свойством — функция $f(x^T)$, представленная выражением (12.13), строго выпукла. Докажем это утверждение.

Выделим из общей суммы (12.13) одно t -е слагаемое, опуская для простоты индекс t :

$$\sum_k w_k (d_k - \sum_j a_{kj} x_j)^2, \quad j \in L5, \quad L \in N5. \quad (12.15)$$

Теперь из (12.15) выделим k -е слагаемое

$$w_k (d_k - \sum_j a_{kj} x_j)^2, \quad j \in L5. \quad (12.16)$$

Перепишем (12.16) в виде

$$w_k [d_k^2 - 2d_k (\sum_j a_{kj} x_j) + (\sum_j a_{kj} x_j)^2]. \quad (12.17)$$

Квадратичная форма в (12.17)

$$(\sum_j a_{kj} x_j)^2 > 0, \quad j \in L5,$$

при любых x_j , $j \in L5$, не равных одновременно нулю. Поэтому она является положительно-определенной квадратичной формой и, следовательно, строго выпуклой функцией [Хедли, 1967]. Но тогда и все выражение (12.17) является строго выпуклой функцией как сумма линейной и строго выпуклой функций. Отсюда следует строгая выпуклость (12.15) как суммы строго выпуклых функций с положительными коэффициентами ($w_k > 0$). И наконец, сумма строго выпуклых функций (12.15) — функция $f(x^T)$ — строго выпукла, поскольку коэффициенты $w_k^t > 0$. Таким образом, мы вводим в постановку задачи определения неизвестных параметров y в функции $G(x^T, y)$ дополнительную информацию, которая содержится в строго выпуклой критериальной функции (12.13).

Задача определения вектора параметров y сводится к задаче минимизации $f(x^T)$ на некотором множестве D^0 оптимальных значений \hat{x}^T , получаемых в результате множества решений задачи (12.12), индуцированного множеством параметров $y \in Y^0$, где $Y^0 = \{y/y \in [-1, +1]\}$: найти

$$\hat{x}^T = \arg \min \{f(\hat{x}^T)/\hat{x}^T \in D^0\} \quad (12.18)$$

и $f(\min) = f(\hat{x}^T)$.

Основная трудность решения задачи (12.18) состоит в том, что множество ограничений D^0 , на котором минимизируется

$f(x^T)$, задается неявно, под знаком \min . Чтобы раскрыть структуру множества D^0 , рассматриваемого в виде цельного математического объекта, необходимо ввести ряд новых агрегирующих обозначений. Они в обобщенном виде повторяют обозначения (12.2), (12.3) и (12.4):

$$M1^T = \{x^T/x^T \in E^{m^T}, A^T x^T = b^T, x^T \geq 0\}, \quad (12.19)$$

где E^{m^T} — m^T -мерное евклидово пространство и $m^T = \sum_t m^t$, $t \in T$. Совместная система линейных уравнений $A^T x^T = b^T$, ранг которой равен размерности вектора b^T , имеет структуру

$$\begin{bmatrix} A^1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & A^t & \\ & & & \ddots \\ & & & & A^{n(T)} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x^1 \\ \vdots \\ x^t \\ \vdots \\ x^{n(T)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b^1 \\ \vdots \\ b^t \\ \vdots \\ b^{n(T)} \end{bmatrix}.$$

Размерность A^t равна $n(N5^t) \times m^t$, вектора b^t — $n(N5^t)$ и x^t — m^t . В дальнейшем нам понадобится число

$$n(N5^T) = \sum_t n(N5^t), \quad t \in T.$$

$$M2^T = \{x^T/\Theta^T x^T - E^T X^T = 0, X^T = (X^1, \dots, X^t, \dots, X^{n(T)}), \quad (12.20)$$

если $x_j^t = 0$, то и $X_\alpha^t = 0$ при $j \in l_\alpha^t$ и $\alpha \in \Phi_{S_0}^t$, $t \in T$ \}.

В (12.20)

$$X_\alpha^t = \sum_j x_j^t, \quad j \in l_\alpha^t, \quad \alpha \in \Phi_{S_0}^t \text{ и}$$

$$\Phi_{S_0}^t = \{\alpha/\alpha \in \Phi^t, n_0^t(l_\alpha) > 1\}.$$

Система уравнений $\Theta^T x^T - E^T X^T = 0$ имеет структуру

$$\begin{bmatrix} \Theta^1 & & & & -E \\ \vdots & & & & \vdots \\ \Theta^t & & & & -E \\ \vdots & & & & \vdots \\ \Theta^{n(T)} & & & & -E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x^T \\ X^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Напомним, что множество значений y в интервале $(-1, +1]$ обозначается через Y^0 .

$M1^T$ и $M2^T$ — выпуклые многогранные ограниченные множества. Их пересечение $M^T = M1^T \cap M2^T$ также является выпуклым многогранным ограниченным множеством. M^T представляет множество векторов x^T , отсекаемое фиксированными ограничениями. Множество оптимальных векторов \hat{x}^T — множество D^0 , на котором

минимизируется функция $f(\hat{x}^T)$, — будет представлять пересечение множества M^T с множеством K^0 — множеством оптимальных значений x^T , индуцированных множеством значений векторов параметров $y \in Y^0$ в задаче (12.12). Множество K^0 определяется следующим образом. Пусть для каждого $y \in Y^0$ существует решение задачи (12.12). Обозначим множество оптимальных значений x^T для каждого фиксированного $y \in Y^0$ в задаче (12.12) через

$$K(y) = \{\hat{x}^T / \min \{G(x^T, y) / x^T \in M^T\}\}. \quad (12.21)$$

Множество $K(y)$ выпукло, как множество точек, в которых выпуклая функция $G(x^T, y)$ достигает своего минимума на выпуклом ограниченном множестве M^T . Каждое $K(y)$ — это множество точек \hat{x}^T , удовлетворяющих линейному уравнению изобарно-изотермического потенциала

$$G(\hat{x}^T, y) = p^T(y), \quad (12.22)$$

т. е. функции $G(\hat{x}^T, y)$, принимающей минимальное постоянное значение $p^T(y)$ при фиксированном $y \in Y^0$. Линейность $G(\hat{x}^T, y)$ следует из утверждений § 6 настоящей главы. Явное аналитическое выражение (12.12) запишем в виде

$$RT g^T(y) + RT \hat{\gamma}^T(y) + RT \ln \frac{\hat{x}^T}{\hat{X}^T} \Big] \hat{x}^T = p^T(y). \quad (12.23)$$

Выражение в квадратных скобках можно свернуть в m^T -мерный вектор Ψ_y , состоящий из постоянных элементов Ψ_j , $j \in L^t$, $t \in T$:

$$\Psi_j = RT g_j(y) + RT \ln \hat{\gamma}_j(y) + RT \ln \frac{\hat{x}_j^t}{\hat{X}_\alpha^t}, \quad j \in L^t, \quad t \in T. \quad (12.24)$$

Уместно для ясности дальнейшего изложения сказать несколько слов о структуре обозначений. Мы допускаем некоторую свободу обращения с символами, что продиктовано соображениями удобства и стремлением избежать излишней загроможденности формул. Но если быть внимательным и следовать стилю обозначений, принятому в нашем изложении, то совмещение в одном символе векторов размерности m^T — векторов $g^T(y)$, $\ln \hat{\gamma}^T(y)$ с вектором параметров y — размерности $n(\Pi)$ не приведет к путанице.

Смысловое содержание символов, их функциональное назначение позволяют избежать недоразумений. Так, не следует считать, что каждому элементу вектора $g^T(y)$ обязательно соответствует какой-либо элемент вектора y , хотя, например, в задачах геотермобарометрии в общем случае каждому элементу $g^T(y)$ соответствуют два параметра: температура и давление. В задачах определения функции g_j по данным растворимости только часть g_j принимается зависимой от параметров. Другая часть функции g_j в физико-химических моделях обратных задач принимается

независимой от определяемых параметров. Конечно, с точки зрения унификации можно было бы принять, что тем g_j , которые остаются независимыми от определяемых параметров, отвечает постоянный параметр, равный единице. Но есть ли в этом необходимость? Чтобы точно идентифицировать элементы векторов $g^T(y)$ и $\gamma^T(y)$ с их принадлежностью к множествам и подмножествам индексов $\bigcup_t L^t$, $t \in T$ и Π , достаточно записать их в двух-индексном обозначении $g_j(y_i)$ и $\gamma_j(y_i)$.

В (12.24) постоянство $\hat{x}_j/\hat{X}_\alpha^t$ следует из утверждений в § 6 гл. I. Запишем теперь (12.23) в виде

$$\Psi_y' \hat{x}^T = p^T(y). \quad (12.25)$$

Докажем, что Ψ_y является линейной комбинацией векторов-строк матрицы A^T , а уравнение $\Psi_y' \hat{x}^T = p^T(y)$ линейно-зависимо от совместной системы линейных уравнений $A^T x^T = b^T$.

Пусть $u^T - n(N5^T)$ -мерный вектор двойственных решений задачи (12.12) при фиксированном $y \in Y^0$. Тогда

$$p^T(y) = (u^T)' b^T = (u^T)' (A^T x^T). \quad (12.26)$$

Исходя из (12.25)

$$\Psi_y' \hat{x}^T = (u^T)' (A^T \hat{x}^T). \quad (12.27)$$

Равенство (12.27), когда $\hat{x}^T \neq 0$, возможно лишь при

$$\Psi_y = (u^T)' A^T. \quad (12.28)$$

Покажем, что вектор Ψ_y в данном случае является линейной комбинацией векторов-строк матрицы A^T . Пусть $(A^T)' = (A_1^T, \dots, A_i^T, \dots, A_n^T, \dots, A_{n(N5^T)}^T)$, здесь $A_i^T - i$ -й вектор-столбец, состоящий из элементов i -й строки матрицы A^T . Соответственно вектор u^T может быть раскрыт следующим образом:

$$(u^T)' = (u_1^T, \dots, u_i^T, \dots, u_{n(N5^T)}^T).$$

Отсюда равенство (12.28) перепишется в виде

$$\Psi_y = u_1^T A_1^T + \dots + (u_{n(N5^T)}^T)' (A_{n(N5^T)}^T). \quad (12.29)$$

Выражение (12.29) представляет вектор Ψ_y в виде линейной комбинации строк матрицы A^T . Коэффициенты линейной комбинации — это двойственные решения задачи (12.12).

Таким образом, вектор Ψ_y линейно-зависим от строк матрицы A^T . По предположению, система $A^T x^T = b^T$ является совместной системой линейных уравнений. Следовательно, линейное уравнение $(\Psi_y)' x^T = p^T(y)$ линейно-зависимо от системы линейных уравнений $A^T x^T = b^T$ и совместно с ними.

Множество $K^0 = \bigcap_{y \in Y^0} K(y)$, $y \in Y^0$, как множество решений линейных уравнений (12.22), является пересечением выпуклых множеств $K(y)$, $y \in Y^0$ и поэтому также является выпуклым множеством. Но тогда и

$$D^0 = M^T \cap R^0 \quad (12.30)$$

выпукло.

Если выборка векторов y из Y^0 конечна, то относительно множества D , являющегося пересечением фиксированных ограниченных M^T с множеством K оптимальных значений x^T в задаче (12.12), индуцированных конечным числом $y \in Y$

$$D = M^T \cap K, \quad (12.31)$$

можно доказать более сильное утверждение. D — многогранное ограниченное выпуклое множество.

Рассмотрим любое множество $K(y)$. Оно представлено конечным множеством точек x^T , для которого уравнение (12.22) линейно. Следовательно, $K = \bigcap_{y \in Y} K(y)$ как пересечение выпуклых множеств, представленных линейными уравнениями, является выпуклым многогранным ограниченным множеством. Но тогда и D — выпуклое многогранное ограниченное множество.

Строгая выпуклость $f(\hat{x}^T)$ и выпуклость D^0 или D приводят нас к принципиально важному выводу. Решение задачи (12.18) будет состоять из единственной точки \bar{x}^T , поскольку решение задачи выпуклого программирования со строго выпуклой целевой функцией на выпуклом ограниченном множестве состоит из единственной оптимальной точки (§ 6, гл. I).

Решение \bar{x}^T единственно, но вывод об единственности решения задачи (12.18) еще не дает ответа на вопрос о единственности или многозначности решения относительно вектора параметров — вектора y . Единственной точке \bar{x}^T может соответствовать множество векторов y . Поэтому необходимо специально остановиться на этом основном вопросе обратных физико-химических задач, поставленных как задачи математического программирования.

Уточним вначале формальный и термодинамический смысл решения обратной физико-химической задачи относительно вектора y . Определим через \bar{Y}^0 множество точек \bar{y} , соответствующих точке \bar{x}^T в решении задачи (12.18):

$$\bar{Y}^0 = \{\bar{y}/\bar{y} \in Y^0, \forall (y \in Y^0) \exists G(\bar{x}^T, \bar{y}) \leq G(\bar{x}^T, y)\} \quad (12.32)$$

при $x(y) = \bar{x}^T$, где

$$x(y) = \arg \min \{G(x^T, y)/x^T \in M^T\}. \quad (12.33)$$

Цепочка символов (12.32) $\forall (y \in Y^0) \exists G(\bar{x}^T, \bar{y}) \leq G(\bar{x}^T, y)$ означает: для любого $y \in Y^0$ существует функция $G(\bar{x}^T, \bar{y})$, которая меньше или равна $G(\bar{x}^T, y)$. Определения (12.32), (12.33) весьма

существенны. Они конкретизируют наше понимание решения обратной физико-химической задачи. Вводя (12.32), мы накладываем жесткое ограничение на вектор \bar{y} — из множества возможных решений при данном единственном \bar{x}^T выбирается то подмножество Y^0 , которое соответствует минимуму функции $G(\bar{x}^T, y)$ на выпуклом ограниченном полиэдральном множестве Y с соблюдением условия (12.33).

В более широком «ослабленном» смысле обратное решение можно определить как множество

$$Y^* = \{\bar{y} / \bar{y} \in Y^0 \vee (y \in Y^0), x(y) = \bar{x}^T, \quad (12.34)$$

где

$$x(y) = \arg \min \{G(x^T, y) / x^T \in M^T\}.$$

Здесь под обратным решением подразумевается все множество векторов, соответствующих решению задачи (12.18) без дополнительного условия (12.32) $G(\bar{x}^T, \bar{y}) \leq G(\bar{x}^T, y)$. Оно характеризует область возможных значений искомым параметров обратной задачи.

Простой пример пояснит различие в определении множеств Y^0 и Y^* , т. е. различие решения обратной задачи в (12.32)—(12.34). Пусть в качестве решения \bar{x}^T обратной задачи имеется парагенезис кварц — дистен — мусковит. Ясно, что на PT -диаграмме этому парагенезису будет соответствовать некоторое поле температуры и давления. На языке наших обозначений одному вектору \bar{x}^T будет соответствовать Y^* -множество двух определяемых параметров температуры и давления. Однако если потребовать, чтобы кварц-дистен-мусковитовый парагенезис отвечал на PT -диаграмме множеству точек с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала мультисистемы (в которую кроме кварца, дистена и мусковита входят и другие минералы, такие как корунд, диаспор, каолинит, пирофиллит, андалузит, силлиманит, микроклин) — множеству Y^0 , то интуитивно можно предполагать, что область определяемых параметров значительно сократится. Оптимальное значение вектора \bar{y} будет приходиться на верхний температурный предел устойчивости кварц-дистен-мусковитового парагенезиса (чем выше температура, тем меньше изобарно-изотермический потенциал мультисистемы) с минимально возможным значением давления (чем выше давление, тем больше изобарно-изотермический потенциал мультисистемы).

Покажем, что решение обратной физико-химической задачи относительно искомым параметров будет единственным в определении (12.32)—(12.33).

Перепишем изобарно-изотермический потенциал $G(x, y)$, $\forall y \in Y^0$ в виде (точка в выражении $x \cdot y$ обозначает ниже скалярное произведение векторов $x' y = x \cdot y$)

$$c_y^T \cdot x^T + g(x^T) = G_y(x^T), \quad (12.35)$$

где (см. (12.23)) $c_y^T = g_y^T + \ln \gamma^T(y)$, $g_y^T = g^T(y)/RT$ и $G_y(x^T) = G(x, y)/RT$, $\forall y \in Y^0$, элемент вектора c_y^T будем обозначать через $(c_y)_j$, $j \in L^t$. Если же в дальнейшем потребуется точно определить принадлежность элемента $(c_y^T)_j$ к соответствующему i -му элементу вектора параметров y , то будут (см. комментарий после формулы (12.24)) использоваться двухиндексные символы $(c_{y_i})_j$, $(g_{y_i})_j$.

В (12.35) $g(x^T) = x^T \cdot \ln(x^T/X^T)$. Имеет место следующее утверждение. Пусть x_1^T и x_2^T — решение двух идентичных задач расчета физико-химического равновесия, различающихся только векторами $c_{y_1}^T$ и $c_{y_2}^T$, т. е. вторая задача получается из первой заменой $c_{y_1}^T$ на $c_{y_2}^T$, в нашем случае заменой y_1 на y_2 .

Тогда

$$g(x_1^T) + c_{y_1}^T \cdot x_1^T \leq g(x_2^T) + c_{y_1}^T \cdot x_2^T, \quad (12.36)$$

$$g(x_2^T) + c_{y_2}^T \cdot x_2^T \leq g(x_1^T) + c_{y_2}^T \cdot x_1^T \quad (12.37)$$

или

$$G_{y_2}(x_2^T) \leq G_{y_2}(x_1^T) \quad (12.38)$$

и равенство возможно, если $x_2^T = x_1^T$.

Допустим, что $\bar{y}_1 \in \bar{Y}^0$ и $\bar{y}_2 \in \bar{Y}^0$, тогда по определению (12.32) и (12.33)

$$G(\bar{x}^T, \bar{y}_1) = G(\bar{x}^T, \bar{y}_2). \quad (12.39)$$

Из (12.39) согласно представлению (12.35) следует

$$g(\bar{x}) + c_{y_2}^T \bar{x}^T = g(\bar{x}) + c_{y_1}^T \bar{x}^T. \quad (12.40)$$

Последнее выражение равносильно

$$(c_{y_2}^T - c_{y_1}^T) \cdot \bar{x}^T = 0. \quad (12.41)$$

Пусть теперь в постановках обратных физико-химических задач всегда соблюдается условие

$$\forall (i \in \Pi) \exists (c_{y_i})_j, \quad j \in L_x^- = \{j/j \in L^t, t \in T, \bar{x}_j > 0\}, \quad (12.42)$$

что означает: у каждого i -го элемента вектора параметров y существует, по крайней мере, один $(c_{y_i})_j$, соответствующий зависимому компоненту \bar{x}_j (с тем же индексом j), который строго больше нуля. Условие (12.42) — естественное требование в постановке обратных физико-химических задач. Определяемые параметры должны обязательно приписываться тем зависимым компонентам мультисистемы, которые войдут в оптимальное решение с ненулевыми значениями. Иными словами, каждый i -й элемент вектора y

должен быть обязательно «охвачен» оптимальным решением задачи (12.18).

Принимая во внимание, что $\bar{x}^T \geq 0$, а также равенство (12.41) и условие (12.42), получим

$$(c_{y_{2i}})_j - (c_{y_{1i}})_j = 0, \quad j \in L_{\bar{x}}, \quad i \in \Pi, \quad (12.43)$$

или

$$(c_{y_{2i}})_j = (c_{y_{1i}})_j, \quad j \in L_{\bar{x}}, \quad i \in \Pi. \quad (12.44)$$

Поскольку изменение c_y^T в нашей постановке связано только с изменением y , то из (12.44) и условия (12.42) следует принципиальный вывод:

$$\bar{y}_1 = \bar{y}_2. \quad (12.45)$$

Сделаем дополнительные замечания к выводу равенства (12.45). Так как $(c_{y_j})_j$, не охваченные параметрами, остаются постоянными, то

$$(c_{y_{2i}})_j - (c_{y_{1i}})_j = 0, \quad j \in L_0, \quad i \in \Pi.$$

Здесь $L_0 = \{j/j \in L^t, t \in T, \bar{x}_j = 0\}$. Можно было бы предположить, что

$$|(c_{y_{2i}})_j - (c_{y_{1i}})_j| \geq 0, \quad j \in L_0, \quad i \in \Pi,$$

но из-за (12.45), т. е. постоянства \bar{y} , следует

$$(c_{y_{2i}})_j - (c_{y_{1i}})_j = 0, \quad j \in L_0, \quad i \in \Pi.$$

В конечном итоге из (12.39) и условия (12.42) приходим к выводу:

$$(c_{y_{2i}})_j - (c_{y_{1i}})_j = 0, \quad j \in L^t, \quad t \in T, \quad i \in \Pi. \quad (12.45a)$$

Таким образом, в определении (12.32), (12.33) решение обратной физико-химической задачи относительно вектора искомых или уточняемых параметров — вектора y (и, следовательно, z) будет единственно.

Следует различать два случая единственных решений в смысле определения (12.32), (12.33). В зависимости от того, попадают ли элементы (один, несколько или все) вектора параметров на границу множества или все элементы ложатся внутрь области двусторонних ограничений, решение будет иметь различную информативность. В первом случае $-1 \leq \bar{y} \leq +1$, во втором $-1 < \bar{y} < +1$.

Очевидно, что второе решение более информативно и поэтому предпочтительнее первого. Задавая на входе обратной физико-химической задачи ограниченную область потенциально возможных значений параметров, на выходе получаем единственное решение \bar{y} , которое ложится внутрь отрезков, отсекаемых верх-

ними и нижними ограничениями множества Y^0 . Это приводит к сокращению зоны неопределенности входных данных. В первом же случае один, несколько или все параметры сдвигаются на границы области значений искомых параметров, задаваемых в исходных условиях обратной физико-химической задачи. Такое решение указывает на то, что границы неопределенности входных данных должны быть расширены. Но это расширение уже может выходить за пределы физически допустимых значений искомых параметров.

Более того, состав входной информации может оказаться таким, что неограниченное расширение границ повлечет за собой неограниченное уменьшение изобарно-изотермического потенциала изучаемой мультисистемы. Решение становится полностью неопределенным. Однако в общем случае приемлемость решения обратной задачи зависит от конкретной физико-химической структуры, состава входных данных, их точности, наконец, цели исследования. В ряде ситуаций вполне допустимо и приемлемо решение обратной физико-химической задачи с выпадением некоторых элементов вектора параметров на верхние или нижние границы множества Y^0 , если эти элементы задачи в узких диапазонах, характеризующих их возможные ошибки. В подобных задачах «плохие» данные уточняются за счет «хороших». Элементы вектора параметров с узкими пределами возможных колебаний могут ложиться на границы ограничений, а у «плохих» элементы вектора параметров попадают во внутрь интервала неопределенности, задаваемого на входе.

Постановка обратной задачи физико-химического моделирования предполагает, что исследователь имеет в своем распоряжении достаточный объем информации о составе, строении и особенностях конкретных физико-химических моделей в области изменений тех параметров, которые подлежат определению или уточнению. Необходимо хорошее знакомство с составом и качеством исходных термодинамических данных, степенью их согласованности. Очень важна специальная геохимическая и петрологическая эрудиция. Чем больше исследователь привлекает и учитывает априори исходной информации, количественной и качественной, чем больше его опыт и квалификация, тем лучше будет сделана постановка обратной физико-химической задачи с точки зрения как возможности получения однозначного решения, так и простоты его получения на ЭВМ.

На эвристическом уровне понимания разрешающей способности обратных физико-химических задач в общих чертах нетрудно вывести некоторый конструктивный принцип. Число уточняемых или вновь определяемых параметров не может быть больше числа независимых экспериментальных определений какого-нибудь свойства мультисистемы, на котором строится модель обратной физико-химической задачи. Если мы, например, располагаем одним измерением равновесной растворимости, то в лучшем случае

сможем найти или уточнить функцию g_j только одного зависимого компонента. Принимая во внимание, что экспериментальные данные и петрологические наблюдения имеют погрешность, входные данные обратных физико-химических задач следует вводить с избытком. Число экспериментальных точек или число петрологических наблюдений должно быть больше числа параметров: $n(T) > n(P)$.

Во многих геохимических и петрологических приложениях оказывается весьма полезным решение обратных задач не только в смысле определения (12.32), (12.33), но и смысле определения (12.34). В рассмотренном выше примере с парагенезисом кварц — дистен — мусковит решение обратной задачи геотермобарометрии, в смысле определения (12.34), будет характеризовать на PT -диаграмме область значений температуры и давления, в котором устойчив данный парагенезис. Эта область будет сужаться, если кроме кварц-дистен-мусковитового парагенезиса в качестве исходных данных будут включаться другие парагенезисы метаморфических пород, совместно встречающиеся в одном участке метаморфической толщи. Например, такие парагенезисы, как кварц — цоизит, кварц — анортит — мусковит, кварц — кальцит и др.

В практическом отношении очень важно располагать каким-либо рабочим критерием проверки единственности решения обратной задачи одновременно по двум определениям (12.32), (12.33) и (12.34).

Предположим, что имеется решение обратной задачи в определении (12.32), (12.33) $G_{y^0}(x^0)$, $y^0 \in \bar{Y}^0$ и $x^0 = \bar{x}^T$ и в определении (12.34) $G_{y^*}(x^*)$, $y^* \in Y^*$ и $x^* = \bar{x}^T$. Практически это означает, что в результате первого шага численного решения обратной физико-химической задачи нами была локализована область возможных значений Y^* , которые соответствуют минимуму функции $f(x^T)$ в задаче (12.18). При этом исходим из предположения, что множество Y^* связано и ограничено, хотя и не обязательно выпукло, и что $\bar{Y}^0 \subset Y^*$.

Пусть

$$K(x^*) = \text{Arg min} \{G(x^T, y^*)/y^* \in Y^* \setminus Y^0, x^T \in M^T\},$$

т. е. $K(x^*)$ — множество решений вектора x^* в задаче (12.12), индуцированных множеством векторов y^* , принадлежащих Y^* за вычетом единственной точки y^0 (\bar{Y}^0 , как показано выше, состоит из одной точки). Тогда если

$$\forall x^* \in K(x^*) \quad x^* \neq x^0 = \bar{x}^T, \quad (12.46)$$

то

$$Y^* \setminus \bar{Y}^0 = \emptyset \quad \text{и} \quad y^0 = y^* \in \bar{Y}^0.$$

Таким образом, условие (12.46), вытекающее из определений (12.32), (12.33) и (12.34), служит практическим критерием про-

верки решений физико-химических задач на их единственность. Решение единственное в определении (12.34) будет единственным и в определении (12.32), (12.33), но не наоборот. Само собой разумеется, что если ставится задача однозначной оценки неизвестных значений функций g_j зависимых компонентов мульти-системы или задача определения температуры и давления по петрологическим наблюдениям, то следует стремиться к тому, чтобы структура и состав входных данных обратной физико-химической задачи и ее физико-химическая модель обеспечивали единственность решения в определении (12.34).

Поскольку в этом случае единственное решение будет единственным и в смысле определения (12.32), (12.33), процедура проверки решения на его однозначность существенно упрощается. Достаточно провести зондирование (по каталогу квази- D -оптимальных планов или по алгоритму равномерной представительной выборки в многомерном пространстве по Б. И. Белову и др. (1973) в окрестностях решения \bar{y}^0). В практических задачах такой проверки может и не потребоваться.

В двумерном случае (определяется два параметра), особенно важным в геохимии и петрологии, когда параметрами являются температура и давление, первая же выдача топографии $f(x^T)$ в координатах этих двух факторов равновесия сразу же проясняет картину. Рисунок изолиний $f(x^T)$ позволяет надежно оценить характеристику решения с точки зрения его возможной единственности или многозначности. Если параметров больше двух, то все равно целесообразно использование печати на ЭВМ двухпараметрических сечений зависимости $f(x^T)$ от определяемых параметров в их попарном сочетании друг с другом [Решение задач нелинейного программирования..., 1976]. Геометрическая наглядность сечений облегчает рекогносцировочный анализ обратных задач, помогает скорректировать постановку.

Остановимся на общей стратегии решения обратных физико-химических задач в геохимических и петрологических приложениях как целенаправленной последовательности логически связанных между собой эвристических, формальных и вычислительных операций. Ключевым здесь является вопрос о выборе алгоритма решения.

В принципе решение обратной задачи физико-химического моделирования как задачи математического программирования теоретически можно свести к решению одной задачи нелинейного программирования. С помощью аппарата двойственности неявно заданное множество ограничений можно представить в явном виде как систему линейных и нелинейных равенств и неравенств. Примеры подобных представлений даны Л. А. Истоминным (1971). Явные аналитические выражения расширенного множества ограничений обратной физико-химической задачи как системы линейных и нелинейных равенств и неравенств с неизвестными y , x^T , X^T и u^T с одновременным преобразованием критериальной

функции $f(x^T)$ в функцию переменных y , X^T и $u^T - f(y, X^T, u^T)$ были найдены с помощью аппарата двойственности Г. И. Лашкевич.

Они представляют значительный интерес с точки зрения конкретного анализа характеристики решения обратных физико-химических задач различного типа. Но в практическом плане сведение обратных физико-химических задач геохимии и петрологии в одну прямую задачу нелинейного программирования не дает выигрыша. По сравнению с отдельной прямой задачей физико-химического моделирования (в одной мультисистеме) в данном случае резко, на один-два порядка возрастает размерность задачи, усложняется структура ограничивающих условий, что затрудняет разработку эффективных алгоритмов и создание эксплуатационных машинных программ. Следует также еще раз подчеркнуть, что в геохимических и петрологических приложениях обратные задачи ставятся в физико-химических моделях, отражающих условия равновесия в сложных гетерогенных многокомпонентных мультисистемах, причем в различных экспериментальных точках или точках петрологических наблюдений приходится рассматривать различные мультисистемы. Поэтому большое значение приобретают вопросы удобства и унификации, подготовки и формирования входных данных, обзорности и наглядности представления физико-химических моделей и результатов решения.

Применительно к специфике обратных физико-химических задач в геохимических и петрологических приложениях, поставленных как обратные задачи математического программирования практически реализуемым на ЭВМ подходом, является совмещение специально организованной процедуры решения серии прямых задач физико-химического моделирования, поставленных как задачи выпуклого программирования со стратегией оптимального планирования эксперимента [Налимов, 1971; Федоров, 1971].

Идея предлагаемого подхода состоит в следующем. По каталогам квази- D -оптимальных планов второго порядка [Налимов, Голикова, 1976] производится конечная выборка $n(Y)$ точек вектора параметров y из множества Y^0 . Для каждого $y \in Y$ решается $n(T)$ прямых задач выпуклого программирования (12.12) с целью определения оптимальных значений вектора \hat{x}^T . Общее число прямых задач будет равно $n(Y) \times n(T)$. По полученным $\hat{x}^T \in D$ вычисляется $n(Y)$ значений критериальной функции $f(x^T)$. Учитывая то обстоятельство, что $f(x^T)$ — строго выпуклая квадратичная форма, производится ее аппроксимация квадратичным полиномом по векторному параметру y :

$$f(x^T) \approx f(y, \Theta), \quad (12.47)$$

где

$$f(y, \Theta) = \Theta_0 + \sum_{i=1}^{n(Y)} \Theta_{ii} y_i + \sum_{i=1}^{n(Y)} \Theta_{ii} y_i^2 + \sum_{i < k} \Theta_{ik} y_i y_k. \quad (12.48)$$

В (12.47) Θ — $n(T) + 1$ -мерный вектор параметров квадратичной регрессии по y .

Минимизацией $f(y, \Theta)$ определяется решение двух задач выпуклого программирования на многогранниках ограничений:

$$\tilde{y}_* = \arg \min \{f(y, \Theta) / y \in Y\} \text{ и } f(\tilde{y}, \Theta) \quad (12.49)$$

$$(\tilde{x}^T)^* = \arg \min \{G(x^T, \tilde{y}^*) / x^T \in M^T\}, G((\tilde{x}^T)^*, \tilde{y}^*). \quad (12.50)$$

Затем осуществляется анализ результатов решения \tilde{y}^* , $(\tilde{x}^T)^*$, $f(\tilde{y}^*, \Theta)$, $G((\tilde{x}^T)^*, \tilde{y}^*)$, полученных зондированием по Б. И. Белову и др. (1973); производится проверка решения на единственность. В анализе решений используются выданные на печать изображения топографии поверхности $f(y, \Theta)$ в координатах элементов вектора y .

Если решение оказывается неудовлетворительным как по статистическим, так и по физико-химическим характеристикам, то во входные данные модели вносятся уточнения и дополнения. Корректируются интервалы ограничений искомых параметров и весовые коэффициенты критериальной функции, вносятся исправления в физико-химическую модель мультисистемы и в исходные термодинамические данные, пересматривается структура критериальной функции и т. п. Далее производится следующий шаг аппроксимации с выдачей \tilde{y}^2 , $(\tilde{x}^T)^2$, $f(\tilde{y}^2, \Theta)$, $G((\tilde{x}^T)^2, \tilde{y}^2)$ и т. д. до получения результата, удовлетворительного по статистическим, физико-химическим, геохимическим и петрологическим критериям. На всех этапах предлагаемого подхода к решению обратных физико-химических задач привлекаются неформальные приемы анализа с максимальным использованием геохимической и петрологической информации и опыта специалиста.

Принципиальная блок-схема последовательности операций в решении обратных физико-химических задач как обратных задач математического программирования в геохимических и петрологических приложениях приведена на рис. 11. Предлагаемый подход можно рассматривать как своеобразный декомпозиционный метод решения одной задачи математического программирования очень большой размерности. Большая задача расщепляется на отдельные подзадачи сравнительно небольшой размерности, а координационная увязка всех частных решений на уровне общих решений осуществляется минимизацией строго выпуклой критериальной функции на многограннике ограничений с привлечением стратегии оптимального планирования эксперимента.

Важнейшим преимуществом такого подхода является возможность использования в качестве вычислительной основы надежного эксплуатационного программного комплекса расчета сложных химических равновесий в гетерогенных многокомпонентных мультисистемах. Он практически реализуем и с точки зрения экономически допустимых затрат машинного времени на решение одной обратной задачи. Различие во времени решения пря-

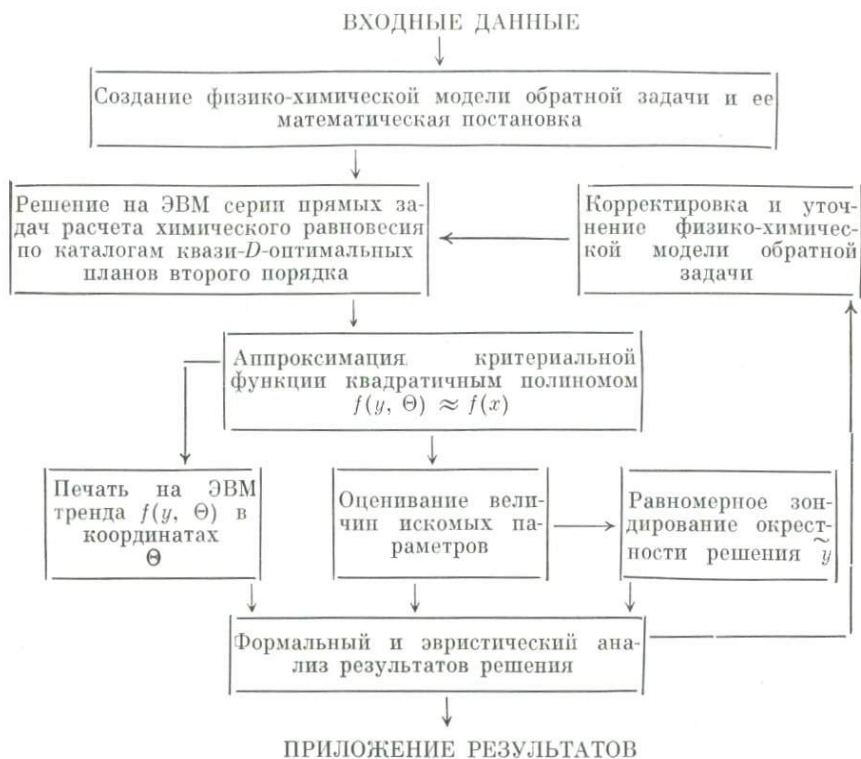


Рис. 11. Принципиальная блок-схема решения обратных физико-химических задач в геохимии и петрологии.

мой и обратной задачи сводится к различию во времени решения одной прямой задачи и 30—60 таких же прямых задач. Регрессионная аппроксимация решения, поиск минимума критериальной функции, зондирование окрестности решения, статистический анализ и построение трендов поверхности $f(y, \Theta)$ в координатах y занимают значительно меньшую часть времени по сравнению со временем решения серии прямых задач.

Поскольку обычно задачи в сериях близки по входным характеристикам, использование в последующей задаче начального приближения, взятого как решение предыдущей задачи, существенно уменьшает средние затраты машинного времени на решение одной прямой задачи в серии. Оно составляет примерно 5—15% продолжительности решения отдельной прямой задачи с выбором начального приближения. Производится только корректировка предыдущего решения. Выбор квази-*D*-оптимальных каталогов обеспечивает наиболее рациональное размещение экспериментальных точек в гиперкубе определяемых параметров,

число этих точек минимально. Практически оно ненамного превышает число компонентов вектора Θ в (12.47). Принципиально важным является также то, что полиномиальная модель плана второго порядка адекватно аппроксимирует критериальную функцию $f(\hat{x}^T)$, которая относится к строго выпуклой функции, аналитически представленной положительно-определенной квадратичной формой.

Разработанная автором постановка обратных физико-химических задач в геохимии и петрологии как обратных задач математического программирования и предложенный подход к их численному решению был реализован Г. И. Лашкевич. Ею создан специальный программный комплекс решения обратных физико-химических задач. Он оформлен в виде автономного модуля в общем эволюционном и универсальном программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6», предназначенного для решения широкого круга задач физико-химического моделирования в геохимических и петрологических приложениях.

Приведем в качестве примеров решения двух обратных физико-химических задач, полученных Г. И. Лашкевич совместно с автором настоящей работы. Первая задача — уточнение нижнего предела возможного значения изобарно-изотермического потенциала нитрат-иона NO_3^- в стандартных условиях (25°C , 1 атм). Необходимость решения этой задачи вызвана следующим обстоятельством. В массовых расчетах химического равновесия в природных мультисистемах с участием водных растворов включение нитрат-иона в физико-химические модели в качестве одного из зависимых компонентов со значением $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = 26430$ кал/моль (или -26630 кал/моль), рекомендуемого существующими справочниками [Карпов и др., 1968; Наумов и др., 1971; Robie, Waldbaum, 1968], неизменно приводит к решениям, противоречащим геохимическим данным.

Нами был поставлен численный эксперимент. Рассчитывался равновесный (при 25°C , 1 атм) состав в системе чистая дождевая вода, лишенная каких-либо минеральных примесей, плюс чистый воздух. Вода взята в количестве 1 кг, воздух — 100 кг. Относительно большой объем воздуха обеспечивает постоянно состав атмосферы при достижении равновесия в системе 1 кг H_2O — 100 кг воздуха. Растворение некоторой части воздуха практически не отразится на его равновесном составе. В данном случае дождевая вода рассматривается как система, открытая к атмосфере. Список зависимых компонентов в водном растворе и воздухе приведен в табл. 2.

В него наряду с зависимыми компонентами, которыми определяется равновесие системы, преднамеренно включены зависимые компоненты, равновесные концентрации которых будут равны нулю или измеряться пренебрежимо малыми величинами.

Зависимые компоненты в системе дождевая вода — воздух

Резервуар	Компоненты			
Воздух	Na ₂ O	CO ₂	Ar	H ₂
	NO ₂	CO	He	
	NH ₃	CH ₄	Kr	
	N ₂	O ₂	Ne	
Дождевая вода	N ₃ ⁻	NH ₃ ⁰	N ₂ ⁰	NO ₃ ⁻
	N ₂ ⁻	H ₂ CO ₃ ⁰	Ar ⁰	HNO ₃
	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	He ⁰	
	NH ₄ N ₃ ⁰	CO ₃ ⁻²	Kr ⁰	
	HNO ₂ ⁰	C ₂ O ₄ ⁻²	Ne ⁰	
	NH ₄ NO ₃ ⁰	CH ₄ ⁰	OH ⁻	
	NH ₄ OH ⁰	O ₂ ⁰	H ⁺	
	NH ₄ NO ₂ ⁰	H ₂ ⁰	H ₂ O ⁰	

Исходные $\Delta G_{f_{298}}^0$ зависимых компонентов взяты у Г. Б. Наумова и др. (1971), а также у И. К. Карпова и др. (1968), Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968).

Если исходные $\Delta G_{f_{298}}^0$ зависимых компонентов не имеют грубых ошибок, то расчетное равновесное значение рН дождевой воды должно быть равно 5,66. В пределах неизбежных колебаний и отклонений эта величина совпадает с непосредственными замерами рН теплой дождевой воды. Действительно, исключив из списка NO_3^- и сохранив все остальные зависимые компоненты физико-химической модели дождевая вода — воздух (см. табл. 2), получим в решении рН = 5,66. Расчет, естественно, сделан методом минимизации свободной энергии. Но включение NO_3^- с $\Delta G_{f_{298}}^0 = -26430$ кал/моль приводит к совершенно неприемлемому результату: рН = 1,13! Еще раз подчеркнем, что остальные зависимые компоненты не искажают результатов расчета. Именно только включение NO_3^- с $\Delta G_{f_{298}}^0 = -26430$ кал/моль оказывается причиной резкого, недопустимого расхождения расчетного значения рН дождевой воды с рН, полученным непосредственными замерами в природе (рис. 12, 1, 2).

Мы не находим никакого другого объяснения этому факту кроме того, что $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = -26430$ кал/моль ошибочно. Причем ошибка весьма грубая. Резкое возрастание рН дождевой

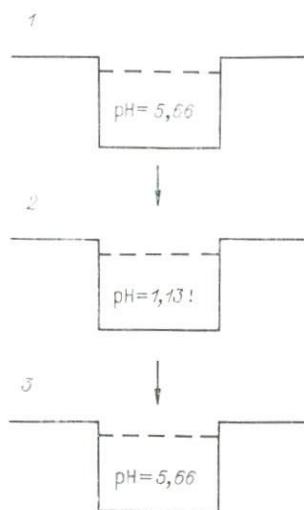


Рис. 12. Изменение pH дождевой воды в системе воздух — дождевая вода (25°C, 1 атм) в зависимости от $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$.

1 — NO_3^- исключен из списка зависимых компонентов водного раствора; 2 — $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = -26430$ кал/моль; 3 — $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) > 11000$ кал/моль.

Критериальная функция задачи элементарна:

$$f(x^T) = (\text{pH}^n - \text{pH}^P)^2 + (\lg d(\text{NO}_3^-) - \lg \hat{x}_{\text{NO}_3^-})^2,$$

где pH^n — экспериментальное значение pH чистой дождевой воды. Принято $\text{pH}^n = 5,66$. pH^P — расчетное значение pH в системе дождевая вода — воздух; $d(\text{NO}_3^-)$ — равновесная моляльная концентрация NO_3^- в чистой дождевой воде при 25°C и 1 атм. Точное экспериментальное значение $d(\text{NO}_3^-)$ неизвестно. В нашем расчете условно принято $\lg d(\text{NO}_3^-) = -7,95$. $\hat{x}_{\text{NO}_3^-}$ — расчетная моляльная концентрация NO_3^- в i -й прямой задаче, где $i = 1, \dots, n(Y)$; $n(Y)$ — число точек в множестве Y . Для каждого i решается прямая задача определения равновесного состава системы дождевая вода — воздух и рассчитывается i -я критериальная функция с i -м значением pH^P и $\hat{x}_{\text{NO}_3^-}$. С целью упрощения

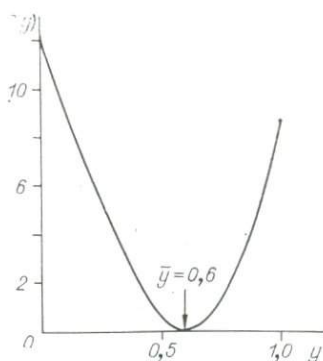


Рис. 13. График зависимости критериальной функции от y в обратной физико-химической задаче определения $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ в системе дождевая вода — воздух, 25°C, 1 атм.

воды в расчете связано с тем, что значение $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ сильно занижено. Поэтому была решена обратная физико-химическая задача с целью определения нижнего предела $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ и связанного с ним через константу диссоциации значения $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{HNO}_3)$.

обозначений индекс i опускается. Это замечание целиком относится и к изложению следующего численного параметра.

Критериальную функцию можно было бы построить и без последнего члена $(\lg d(\text{NO}_3^-) - \lg \hat{x}_{\text{NO}_3^-})^2$. Но тогда мы определили бы только нижний предел возможного значения $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$. Увеличение $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ от его нижней границы практически не повлияло бы на pH^p . В пределах погрешности экспериментальных измерений pH дождевой воды значение pH^p оставалось бы постоянным, а с увеличением $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ уменьшалась бы только равновесная концентрация $\hat{x}_{\text{NO}_3^-}$. Подчеркиваем, что здесь речь идет об изменении pH^p в масштабе реально достижимой точности непосредственных измерений. Мы не принимаем в расчет те изменения pH^p , которые улавливаются ЭВМ в четвертых-пятых знаках. Поэтому чтобы получить бесспорное единственное решение, для наглядности введем в критериальную функцию $(\lg d(\text{NO}_3^-) - \lg \hat{x}_{\text{NO}_3^-})^2$, ориентируясь на то значение $d(\text{NO}_3^-)$, которое соответствует нижнему пределу $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$. Ясно, что этот прием, преследующий чисто иллюстративные цели, позволяет получить единственное решение, которое отвечает только нижнему пределу $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$, т. е. тому $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$, которое мы бы получили с критериальной функцией без второго члена $(\lg d(\text{NO}_3^-) - \lg \hat{x}_{\text{NO}_3^-})^2$. Более точная оценка $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ потребует точного аналитического определения концентрации NO_3^- в дождевой воде.

Поскольку $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = -26430$ кал/моль слишком заниженное значение, в исходных условиях обратной физико-химической задачи $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ было задано интервалом возможных значений, нижняя граница которого была взята равной -17000 кал/моль: $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = -17000 + 10000 \cdot y$, где $y \in [0, 1]$, т. е. $-7000 \leq \Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ кал/моль ≤ -17000 . Выбор y из $[0, 1]$ выполнен по процедуре Б. И. Белова и др. (1973). Была решена 31 задача, или $n(y) = 31$.

График функции $f(y)$, аппроксимирующий $f(x^T)$ по y , изображен на рис. 13. Оптимальное значение $\bar{y} = \arg \min \{f(y)/y \in [0, 1]\} = 0,6$, что соответствует $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-) = -11000$ кал/моль.

Таким образом, найденное значение $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ на 15 ккал больше тех цифр, которые приводятся в термодинамических справочниках! Это явная и грубая ошибка должна привлечь внимание всех геохимиков и специалистов смежных обла-

стей знания. Включение в физико-химические модели ошибочного значения $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ может полностью исказить результаты расчетов. Безусловно, необходимы новые экспериментальные определения $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ в водных растворах. Используя константу ионизации реакции $\text{HNO}_3^0 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$, приведенную в справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971), можно рассчитать также нижний предел $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{HNO}_3^0)$.

Отметим, что все расчеты выполнены на специальном модуле эволюционного программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6», предназначенного для решения обратных физико-химических задач в геохимии и петрологии. Общее время решения задачи, включая ввод исходных данных и печать результатов решения, составило около четырех минут. Осталось обратить внимание читателя на следующее. Пример решения обратной физико-химической задачи по определению нижнего предела $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$, несмотря на его кажущуюся простоту, убедительно демонстрирует те преимущества, которыми обладает постановка обратных физико-химических задач как задач математического программирования. Именно то обстоятельство, что при расчете равновесного состава системы одновременно и взаимосвязанно учитываются все $\Delta G_{f_{298}}^0$ зависимых компонентов, содержащих азот, позволило выявить резкую рассогласованность $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ с остальными $\Delta G_{f_{298}}^0$ зависимых компонентов физико-химической модели дождевая вода — воздух. Если бы, например, равновесие рассчитывалось по константе диссоциации HNO_3^0 на H^+ и NO_3^- , то ошибка в $\Delta G_{f_{298}}^0(\text{NO}_3^-)$ осталась невыявленной, поскольку грубые ошибки $\Delta G_{f_{298}}^0$ у HNO_3^0 и NO_3^- зависимы друг от друга.

Вторая обратная физико-химическая задача — определение $\Delta G_{f_{298}}^0$ одновременно у трех зависимых компонентов, содержащих кремнезем в водном растворе SiO_2 (аморф.). Мы остановили свой выбор на данной задаче, руководствуясь тем соображением, что она в полной мере отвечает требованию экспериментальной проверки предложенного метода решения обратных физико-химических задач на эталонном примере. Система $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ относится к числу хорошо изученных. Можно использовать уже имеющиеся результаты глубокого критического анализа мирового экспериментального материала по растворимости и формам нахождения кремнезема в водном растворе [Волосов и др., 1972; Мельник, 1973]. Кроме того, и это самое важное, А. Г. Волосов и другие (1972) сделали тщательное согласование $\Delta G_{f_{298}}^0$ основных форм кремнезема в водном растворе, что дает возможность сравнить результаты нашего решения с наиболее надежными данными, полученными другим методом расчета. Принималось

Исходные данные к расчету растворимости аморфного кремнезема. Система SiO_2 (аморф.) — H_2O — NaOH — HCl

Номер фазы	Индивидуальные вещества (зависимые компоненты и фазы)	Матрица A1						$(g_{298}^k)_j$, гал/моль
		Na	Si	Cl	H	O	e	
1	H_3SiO_3^+	0	1	0	3	3	+1	-258 315(6)
	H_4SiO_4^0	0	1	0	4	4	0	-313 040(6)
	H_3SiO_4^-	0	1	0	3	4	-1	-299 740(6)
	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	0	1	0	2	4	-2	-281 770(3)
	Na^+	1	0	0	0	0	+1	-62 589(1)
	NaOH^0	1	0	0	1	1	0	-93 550(4)
	NaCl^0	1	0	1	0	0	0	-93 939(1)
	NaHCO_3^0	1	0	0	1	1	0	-103 854(5)
	NaCO_3^-	1	0	0	0	1	-1	-91 504(5)
	HCl^0	0	0	1	1	0	0	-23 028(1)
	Cl^-	0	0	1	0	0	-1	-31 350(1)
	H_2CO_3^0	0	0	0	2	1	0	-49 926(1)
	HCO_3^-	0	0	0	1	1	-1	-41 264(1)
	CO_3^{2-}	0	0	0	0	1	-2	-27 184(1)
	O_2^0	0	0	0	0	2	0	-3 900(2)
OH^-	0	0	0	1	1	-1	-37 595(1)	
H^+	0	0	0	1	0	+1	0(1)	
H_2O	0	0	0	2	1	0	-56 690(1)	
2	SiO_2 (аморф.)	0	1	0	0	2	0	-203 298(1)

Примечание. 1 — [Карпов и др., 1976]; 2 — [Мельник, 1972]; 3 — [Наумов и др., 1971]; 4 — [Казьмин, 1977]; 5 — [Гаррелс, Крайст, 1968]; 6 — Решение обратной физико-химической задачи.

во внимание и то далеко не второстепенное обстоятельство, что физико-химическая модель системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ хотя и не элементарна, но и не слишком громоздка, чтобы эталонный пример из-за своей сложности потерял необходимую в данном случае меру наглядности и убедительности.

В табл. 3 приведены исходные данные к расчету растворимости аморфного кремнезема в водном растворе при 25°C и 1 атм и различных значениях pH методами математического программирования. Система рассматривается открытой в смысле Д. С. Коржинского по отношению к атмосферной углекислоте ($P_{\text{CO}_2} 10^{-3,5}$ атм), что в целом отвечает реальным условиям проведения экспериментов по определению растворимости SiO_2 (аморф.). Хотя переход к закрытой системе в данном конкретном случае дал бы в пределах экспериментальной погрешности то же

численное решение, мы тем не менее рассмотрим физико-химическую модель открытой системы. Она может служить примером построения открытой физико-химической модели в тех аналогичных задачах ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм), в которых влиянием открытости уже нельзя пренебречь. Прокомментируем таблицу. Это необходимо, поскольку для зависимых компонентов системы, содержащих углерод, в качестве исходных термодинамических данных используются не $\Delta G_{f_{298}}^0$, а химические потенциалы Коржинского — функции g_{298}^h . Они вычисляются по следующей формуле (см. § 10):

$$(g_{298}^h)_j = (g_{298}^0)_j - \Theta_j (g_T)_{\text{CO}_2},$$

где $(g_{298}^h)_j$ — химический потенциал Коржинского зависимого компонента j при 25°C и 1 атм; $(g_{298}^0)_j$ — химический потенциал зависимого компонента j при 25°C и 1 атм; $(g_T)_{\text{CO}_2}$ — химический потенциал вполне подвижного зависимого компонента CO_2 (T) при 25°C и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$, $(g_T)_{\text{CO}_2}$ равен $(g_T)_{\text{CO}_2} = (g_{298}^0)_{\text{CO}_2} + RT \ln f_{\text{CO}_2} = -94261 + RT \ln P_{\text{CO}_2} = -99036$ кал/моль при 25°C и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм; Θ_j — число молей зависимого вполне подвижного компонента CO_2 в j -м зависимом компоненте открытой системы. Важно отметить, что у тех j , у которых $\Theta_j = 0$, $g_{298}^h = \Delta G_{f_{298}}^0$.

Обратная физико-химическая задача формулируется следующим образом. Используя экспериментальные данные о растворимости аморфного кремнезема [Черкинский, Князькова, 1971а, б; Alexander e. a., 1954; Morey e. a., 1964] определить неизвестные значения $\Delta G_{f_{298}}^0$ зависимых компонентов водного раствора H_3SiO_3^+ , H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- . $\Delta G_{f_{298}}^0$ остальных зависимых компонентов и фаз открытой системы SiO_2 — H_2O считаются известными.

Если выбор форм нахождения кремнезема в виде H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^- подкреплен достаточно убедительной аргументацией [Волосов и др., 1972], то относительно формы H_3SiO_3^+ следует сказать несколько слов. Существование положительно заряженного иона кремнезема в водном растворе при $\text{pH} < 7$ обосновано с помощью электродиализа и экспериментального определения растворимости аморфного кремнезема Ю. С. Черкинским и И. С. Князьковой (1971а, б). Косвенным подтверждением возможной диссоциации ортокремниевой кислоты H_4SiO_4^0 в кислой среде служит диссоциация химического аналога ортогерманиевой кислоты H_4GeO_4^0 [Наумов и др., 1971].

Однако делать какие-либо окончательные выводы о формах нахождения кремнезема в кислой области шкалы pH преждевременно. Потребуется дополнительное обоснование того, что экспе-

риментально регистрируемое увеличение растворимости аморфного кремнезема в области pH-7 [Черкинский, Князькова, 1971а; Alexander e. a., 1954; Morey e. a., 1964] действительно связано главным образом с диссоциацией ортокремниевой кислоты, а не с другими факторами: кинетическим барьером, явлениями полимеризации, возможностью присутствия зависимых компонентов кремнезема, образованных взаимодействием ортокремниевой кислоты с зависимыми компонентами, которыми фиксируется кислотность водного раствора в эксперименте и в природных образцах воды, содержащих кремнезем. Поэтому включение H_3SiO_3^+ в модель обратной физико-химической задачи следует рассматривать не более как попытку проверки гипотезы о возможности существования положительного иона кремнезема в кислой области.

Во входных данных обратной физико-химической задачи $\Delta G_{f_{298}}^0 = g_{298}^k$ зависимых компонентов H_3SiO_3^+ , H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^- задавались соответственно в пределах $\Delta G_{f_{298}}^0 (\text{H}_3\text{SiO}_3^+) = -258700 + 700y_1$ кал/моль, $\Delta G_{f_{298}}^0 (\text{H}_4\text{SiO}_4^0) = -312800 + 300y_2$ кал/моль, $\Delta G_{f_{298}}^0 (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = -299500 + 500y_3$ кал/моль, где y_1 , y_2 и y_3 — элементы вектора $y \in [-1, +1]$.

Критериальная функция обратной физико-химической задачи определения $\Delta G_{f_{298}}^0$, H_3SiO_3^+ , H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^- имеет вид

$$f(x^T) = \sum_t (\text{pH}_t^e - \text{pH}_t^p)^2 + 10000 \sum_j \left(d_t - \sum_j \hat{x}_{tj} \right)^2, \\ j = 1, 2, 3; t = 1, \dots, n(T),$$

pH_t^e и pH_t^p — экспериментальные и расчетные значения pH в t -й прямой задаче, соответствующей t -й экспериментальной точке определения растворимости аморфного кремнезема; d_t — экспериментальная моляльная растворимость аморфного кремнезема в t -й экспериментальной точке; \hat{x}_{t1} , \hat{x}_{t2} и \hat{x}_{t3} — моляльные концентрации соответственно H_3SO_3^+ , H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^- в t -й экспериментальной точке; $n(T)$ — число экспериментальных точек (оно в нашем случае равно 15). Экспериментальные точки отбирались равномерно по всему экспериментально изученному диапазону шкалы pH.

Обратная физико-химическая задача решалась по насыщенному, близкому к D -оптимальному плану квадратичной модели [Планирование эксперимента..., 1977, табл. 6.12б, с. 199]. Приведем каталог этого плана (табл. 4).

Таким образом, $n(Y) = 10$. Общее число прямых задач составило $n(Y) \times n(T) = 10 \times 15 = 150$. Общее время решения обратной физико-химической задачи с полной выдачей на печать всех данных, в том числе попарных сечений зависимости $f(y)$ от y , составило 5,5 мин. Решение, как и в предыдущей задаче, полу-

Насыщенный план, близкий к D -оптимальному, квадратичной модели с тремя независимыми переменными y_1, y_2, y_3

Номер точки множества y	y_1	y_2	y_3	Номер точки множества y	y_1	y_2	y_3
1	-1	-1	-1	6	-1	0	-1
2	-1	-1	-1	7	-1	0	-1
3	-1	-1	-1	8	-1	-1	0
4	-1	-1	-1	9	0	-1	-1
5	-1	-1	0	10	0	0	0

чено на специальном модуле универсального эволюционного программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6». Оптимальное значение вектора y : $\bar{y} = \arg \min \{f(y)/y \in [-1, +1]\}$ составляет $y' = (y_1, y_2, y_3) = (0,55; -0,793; 0,143)$. Все элементы вектора y попадают внутрь отрезков $[-1, +1]$, т. е. $-1 < \bar{y} < +1$. Решение информативно. Оно свидетельствует от том, что границы допустимых значений $\Delta G_{f_{298}}^0$, подлежащих определению, априори были установлены правильно. Ни одно из найденных значений $\Delta G_{f_{298}}^0$ не совпало со своей верхней или нижней границей, которые были заданы на входе физико-химической модели обратной задачи.

Топография функции $f(y)$, аппроксимирующей $f(x^T)$, в попарных сечениях $y_1 - y_2$, $y_1 - y_3$ и $y_2 - y_3$, выдаваемых на печатающее устройство БЭСМ-6, приведена на рис. 14. Процедура печати тренда $f(y)$ от пары элементов вектора y устранена таким образом, что в каждом последующем этапе печати элементы вектора y , которые не участвуют в данном сечении, сохраняют численные значения, полученные на предыдущих этапах. На входе процедуры всем элементам вектора y присваиваются нулевые значения. Порядок выдачи сечений следующий. Вначале фиксируется первый элемент вектора y и попарно с ним последовательно перебираются остальные элементы, затем фиксируется второй элемент и происходит последовательный перебор его с другими элементами и т. д. Повторяющиеся сечения пропускаются.

По оптимальному вектору нормализованных параметров \bar{y} были затем вычислены $\Delta G_{f_{298}}^0$, $H_3SiO_3^+$, $H_4SiO_4^0$ и $H_3SiO_4^-$. Ниже эти значения сопоставлены с согласованными А. Г. Волосовым и др. (1972) $\Delta G_{f_{298}}^0$, $H_4SiO_4^0$ и $H_3SiO_4^-$ (в кал/моль):

Источник	$H_3SiO_3^+$	$H_4SiO_4^0$	$H_3SiO_4^-$
А. Г. Волосов и др. (1972)	—	-313 070	-299 740
Решение обратной физ.-хим. задачи	-258 315	-313 040	-299 740

Согласие отличное. Некоторое несущественное, принимая действительную точность экспериментальных определений равновес-

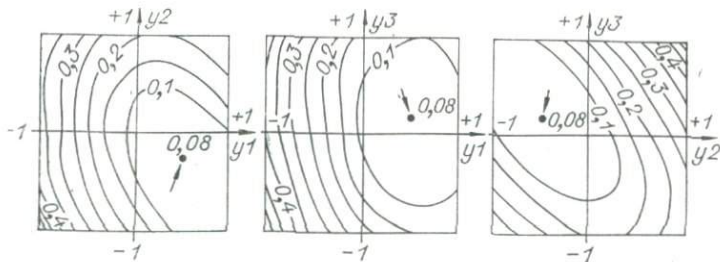


Рис. 14. Топография $f(y)$ в попарных сечениях элементов вектора y . Кюни машинной печати. Стрелкой показан минимум в плоскости сечения.

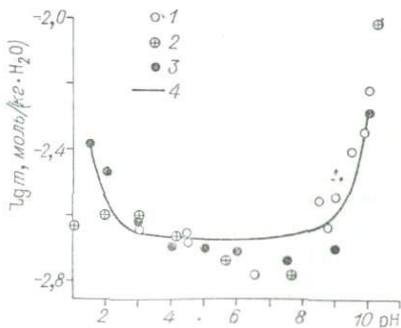
ной растворимости аморфного кремнезема, расхождение в $\Delta G_{f_{298}}^0$, $H_4SiO_4^0$ связано, по-видимому, с тем, что у А. Г. Волосова и других (1972) $\Delta G_{f_{298}}^0$ аморфного кремнезема принято равным -203200 кал/моль, а у нас -203298 кал/моль.

На рис. 15 точками показаны результаты экспериментального определения растворимости аморфного кремнезема, сплошная линия — линия растворимости, рассчитанная на ЭВМ методом минимизации свободной энергии системы $SiO_2-H_2O-HCl-NaOH$ (см. табл. 2) с $\Delta G_{f_{298}}^0$, $H_3SiO_3^+$ и $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$, полученных решением обратной физико-химической задачи.

Визуально расчетная линия растворимости аппроксимирует экспериментальные точки вполне приемлемо, если учесть их разброс и отмеченные выше трудности точного измерения растворимости аморфного кремнезема при $25^\circ C$. Вместе с тем нельзя не отметить характерный «провал» экспериментальных точек относительно расчетной линии в интервале 5,5—7,5 рН. Причем «провал» попадают точки всех трех независимых экспериментальных измерений растворимости аморфного кремнезема. Попытки найти такой вариант решения обратной физико-химической задачи, который подгонял бы расчетную линию раствори-

Рис. 15. Растворимость аморфного кремнезема при различных рН, $25^\circ C$, 1 атм, раствор открыт к атмосфере, $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм.

Экспериментальные данные: 1 — [Чаркинский, Князькова, 1971а]. Растворимость аморфного кремнезема Ю. С. Черкинским и И. С. Князьковой измерялась при $19 \pm 2^\circ C$; 2 — [Alexander e. a., 1954]; 3 — [Mogey e. a., 1964]; 4 — расчетная линия растворимости аморфного кремнезема по $\Delta G_{f_{298}}^0$, $H_3SiO_3^+$, $H_4SiO_4^0$ и $H_3SiO_4^-$. Полученных решением обратной физико-химической задачи, поставленной как обратная задача математического программирования.



мости под точки «провала», не увенчались успехом. В этих вариантах, с жестко заданным условием обязательного прохождения расчетной линии растворимости через экспериментальные точки в интервале шкалы рН 5,5—7,5, общая картина согласования значительно ухудшается. Хорошая аппроксимация интервала рН-5,5—7,5 дается ценой значительного расхождения эксперимента и расчета в остальном диапазоне шкалы рН. Кроме того, и это главное, по сравнению с рекомендуемым вариантом суммарный изобарно-изотермический потенциал всей физико-химической модели обратной задачи — функция $G(\bar{x}^T, \bar{y})$ — неизменно увеличивается в вариантах, жестко привязанных к точкам «провала».

Более гибкая аппроксимация экспериментальных измерений расчетной линией растворимости во всем диапазоне изученной шкалы рН, в том числе в интервале 5,5—7,5, аппроксимация, не приводящая к завышению суммарного потенциала по сравнению с рекомендуемым вариантом, возможна лишь при условии выдвижения новой гипотезы относительно вероятных форм нахождения кремнезема в водном растворе с рН < 7,5. Количество этих форм также должно быть увеличено. Только в этом случае можно надеяться на хорошую аппроксимацию расчетной кривой растворимости экспериментальных точек с соблюдением характерных особенностей их расположения на графике растворимость — рН. Но насколько оправдано усложнение физико-химической модели растворимости аморфного кремнезема? Вопрос, на который нельзя ответить однозначно. Достигнутый на сегодняшний день уровень точности и надежности экспериментального измерения истинной равновесной растворимости аморфного кремнезема и глубина наших знаний о структуре водных растворов с участием кремнезема склоняют нас к выводу, что, по крайней мере, химическое обоснование более сложной физико-химической модели будет сопряжено с немалыми трудностями. Хорошее согласие выдвинутой гипотезы с экспериментом еще не является решающим доводом в пользу ее предпочтительности. Разумнее считать, что выдвинутая гипотеза оказалась правдоподобной. Чтобы прийти к более определенным суждениям относительно выбора одной достоверной гипотезы из ряда других правдоподобных гипотез, необходимо привлечение дополнительной экспериментальной и теоретической информации.

Обратные физико-химические задачи как задачи расчета равновесий в открытых по Д. С. Коржинскому системах. Существо предлагаемого подхода лучше всего вначале объяснить на простых примерах, а уже затем дать его формализованное изложение.

Пример 1. Имеется система — силикатный расплав и равновесная с ним газовая фаза. В газовой фазе содержатся все независимые компоненты системы расплав — газовая фаза. При чем концентрации этих независимых компонентов достигают ве-

личин, падежно фиксируемых количественными аналитическими методами. Если определен аналитический состав газовой фазы по независимым компонентам (ее вектор b), то, зная равновесную температуру и давление, легко рассчитать равновесный состав газовой смеси по ее зависимым компонентам и одновременно определить химические потенциалы независимых компонентов всей системы расплав — газовая фаза, представленных двойственными решениями задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача математического программирования. Зная аналитический состав расплава, можно рассчитать по найденным химическим потенциалам независимых компонентов его функцию g_T .

Пример 2. Известен аналитический состав порового водного раствора, равновесного при данных T и P с минеральным парагенезисом. Состав минералов в парагенезисе также известен. В водном растворе содержатся все независимые компоненты системы поровый водный раствор — равновесный с ним минеральный парагенезис. Решая задачу расчета химического равновесия в водном растворе, мы можем по вычисленным химическим потенциалам независимых компонентов рассчитать функции g_T минералов, равновесных с водным раствором. Например, функции g_T таких сложных по составу минералов, как смешанослойные алюмосиликаты.

Разбиение системы на две подсистемы — эффективное средство определения неизвестных термодинамических свойств одних веществ по известным термодинамическим свойствам других. Прием не новый. Он широко используется в химической термодинамике, когда термодинамические характеристики зависимых компонентов одной подсистемы, назовем ее базисной, известны, а другой подсистемы, назовем ее небазисной, неизвестны и их требуется рассчитать. Принимаются также во внимание практические соображения. Базисная подсистема выбирается с таким расчетом, чтобы определение в ней термодинамических характеристик веществ было связано с меньшими трудностями, чем в небазисной подсистеме. Возьмем наши примеры. Термодинамические свойства газовой смеси измеряются значительно легче и точнее по сравнению с термодинамическими свойствами равновесного с ней силикатного расплава сложного состава. То же самое можно сказать о термодинамических свойствах водного раствора в системе поровый водный раствор — равновесные с ним минералы.

В не слишком концентрированных водных растворах можно, используя уравнение Дебая — Хюккеля, с удовлетворительной точностью рассчитать равновесный состав и, следовательно, химические потенциалы независимых компонентов всей системы. Во всяком случае, это сделать значительно проще, чем определить химические потенциалы независимых компонентов в подсистеме, представленной парагенезисом со сложными минераль-

ными растворами типа смешанослойных алюмосиликатов. Во многих случаях функции g_T миналов, из которых состоят минералы парагенезиса, неизвестны и нет пока способа расчета коэффициентов активности миналов, способа такого же простого и надежного, как расчет коэффициентов активности компонентов водного раствора по уравнению Дебая — Хюккеля.

Примеры иллюстрируют основную идею разбиения. Из них, конечно, не следует вывода, что выбор газовой фазы или водного раствора в качестве базисной подсистемы всегда предпочтителен. Главное здесь — выделение подсистемы, расчет равновесного состава в которой обеспечивает определение химических потенциалов независимых компонентов всей системы. Поэтому базисная подсистема обязательно должна состоять из тех же независимых компонентов, из которых состоит вся система. Базисная подсистема может включать одни твердые фазы или различные сочетания твердых фаз, газовой смеси и водного раствора. Например, в минеральном парагенезисе мусковит — кварц — кальцит — санидин — анортит — газовая смесь можно выбрать подсистему из мусковита, кварца, кальцита, санидина и газовой смеси и считать затем по известному аналитическому составу этой подсистемы (при заданных T и P) равновесный состав и химические потенциалы независимых компонентов, а также вычислить функцию g_T анортита. Он в данном случае рассматривается в качестве небазисной подсистемы.

Главное, повторяем, чтобы «списочный состав» выбранной базисной подсистемы по зависимым компонентам был полностью обеспечен необходимыми термодинамическими данными (функции g_T , коэффициенты активности), что дает реальную возможность расчета равновесного состава и химических потенциалов независимых компонентов. Какие же фазы попадут в базисную подсистему, а какие в небазисную, определяются конкретными условиями обратной физико-химической задачи.

Хотя, как уже отмечалось выше, определение термодинамических характеристик веществ в одной фазе по термодинамическим характеристикам веществ в другой фазе той же системы широко используется в химической термодинамике, наша постановка решения обратных физико-химических задач как задач расчета равновесия открытой по Д. С. Коржинскому системы отличается одной принципиальной особенностью. Расчет термодинамических характеристик веществ производится по *химическим потенциалам независимых компонентов базисной подсистемы* — двойственному решению задачи расчета химического равновесия в ней, поставленной как задача выпуклого программирования. Эта особенность собственно и позволяет рассматривать предлагаемую постановку не как простую переформулировку старого и широко используемого метода, а как качественно новый, до сих пор не применявшийся подход к решению обратных физико-химических задач в сложных минеральных системах с одновременным уча-

ствием твердых фаз-растворов, газовой смеси и водных растворов электролитов. Принципиально новым здесь является практическая реализация теоретического условия равновесия системы — равенство химических потенциалов независимых компонентов во всех ее фазах и зависимых компонентах. Расчет неизвестных термодинамических характеристик в небазисной подсистеме осуществляется не по парциальным летучестям или активности отдельных зависимых компонентов базисной подсистемы, а по всему вектору химических потенциалов независимых компонентов.

Подобные задачи в геохимии и петрологии еще не ставились и не решались. Это вполне понятно. Численные значения химических потенциалов независимых компонентов можно получить лишь в том случае, когда задача химического равновесия ставится как задача выпуклого программирования. Если же она так не ставится, то приходится ограничиваться изучением простейших систем, исключая из анализа сложные физико-химические модели, представляющих как раз наибольший интерес в геохимических и петрологических приложениях. Без привлечения понятия о химических потенциалах независимых компонентов системы и их численных значений в задачах химического равновесия как двойственных решений задачи выпуклого программирования расчет функций g_T сложных соединений в небазисных подсистемах по термодинамическим свойствам веществ и многокомпонентных базисных подсистемах сделать невозможно. Других способов корректного расчета химических потенциалов независимых компонентов минеральных систем предложено не было.

Именно благодаря тому, что в расчетах по нашей постановке учитываются (как это и должно быть, исходя из теоретических условий равновесия) все химические потенциалы независимых компонентов, открывается практически реализуемая на ЭВМ возможность расчета функций g_T сложных многокомпонентных веществ, в том числе минералов, состоящих из многих или даже всех независимых компонентов системы.

Перейдем к формальной постановке обратных физико-химических задач как задач расчета равновесия в открытых по Д. С. Коржинскому системам. Пусть в нашем распоряжении имеется система, состоящая из L зависимых компонентов и Φ фаз. Разобьем систему на базисную (подсистема 1) и небазисную (подсистема 2). Множество зависимых компонентов системы L разобьем на L_1 — множество зависимых компонентов базисной подсистемы и L_2 — множество зависимых компонентов небазисной второй подсистемы. Очевидно, что $L = L_1 \cup L_2$ и $L_1 \cap L_2 = \emptyset$. Множество фаз системы разобьем на множества Φ_1 и Φ_2 . Общее число зависимых компонентов системы будет равно сумме чисел независимых компонентов в первой и второй подсистемах: $m = m_1 + m_2$. Матрица A будет состоять из подматриц A_1 (первая подсистема) и A_2 (вторая подсистема). Соответственно введем обозначения векторов состава независимых и зависи-

мых компонентов: $b = b_1 + b_2$ и $x' = (x_1', x_2')$. Размерность векторов b и b_1 равна n . Размерность x_1 равна m_1 , размерность x_2 равна m_2 . Операция разбиения осуществляется с соблюдением следующих условий.

1. Система уравнений баланса масс в базисной подсистеме: $(A_1)x_1 = b_1$ совместна и всегда $m_1 \geq n$, где n — размерность векторов b и b_1 .

2. Ранг матрицы A_1 равен рангу матрицы A и размерности вектора b .

Выполнение этих двух условий в исходных условиях обратных физико-химических задач не представляет какой-либо специальной проблемы. Кроме того, предполагаются заданными следующие элементы входной информации.

1. Список зависимых компонентов системы общим числом $n(L) = m$.

2. Функция $g_j, j \in L_1$ базисной подсистемы.

3. Векторы b и b_1 , т. е. аналитические составы по независимым компонентам в системе и ее базисной подсистеме.

4. Вектор x_2 — вектор мольных количеств зависимых компонентов в небазисной второй подсистеме.

Пусть имеются единственные решения двух задач химического равновесия как задач выпуклого программирования в системе и ее базисной подсистеме (подсистеме 1).

Задача 1:

$$\hat{x} = \arg \min \{G(x)/x \in M\}$$

$$p = G(\hat{x}) = b' \hat{u}, \quad (12.51)$$

где $M = \{x/Ax = b; x \geq 0\}$ и \hat{u} — вектор оптимальных двойственных решений (вектор химических потенциалов независимых компонентов системы) размерностью n .

Задача 2:

$$\hat{x}_1 = \arg \min \{G(x_1)/x_1 \in M_1\}$$

и

$$p_1 = G(\hat{x}_1) = (b_1)' \hat{u}_1, \quad (12.52)$$

где $M_1 = \{x_1/(A_1)x_1 = b_1; x_1 \geq 0\}$ и \hat{u}_1 — вектор оптимальных двойственных решений (вектор химических потенциалов независимых компонентов системы) размерностью n .

Разобьем решение задачи 1 (12.51) на две части, соответствующие разбиению системы на две подсистемы — базисную и небазисную (первую и вторую), и введем необходимые в дальнейшем обозначения, отражающие структуру этого разбиения: $(\hat{x}) = ((\hat{x}_1)', (\hat{x}_2)')$, где $\hat{x}_1 \in M_1$ и $\hat{x}_2 \in M_2$ и $M_2 = \{x_2/(A_2)x_2 = b_2; x_2 \geq 0\}$. Специально отметим, что $x_1 \in M_1$ и $x_1 \in M_1$, а также $x_2 \in M_2$ и $x_2 \in M_2$, т. е. x_1, x_1 и x_2, x_2 принадлежат

одним и тем же множествам ограничений $M1$ и $M2$. Далее имеем $p = G(\hat{x}_1)$, $p_2 = G(\hat{x}_2)$, $p = p_1 + p_2$, $p = G(\hat{x}_1) + G(\hat{x}_2)$; $b = b_1 + b_2$ при $b_1 = b1$ и $b_2 = b2$; $A = ((A_1), A_2))$, где $A_1 = A1$ и $A_2 = A2$.

Чтобы вывести формулу расчета неизвестных значений функций g_j , $j \in L2$ из небазисной второй подсистемы по решению задачи 2, (12.52), в исходных данных которой g_j , $j \in L1$ известны, нужно доказать, что решение задачи 1, если бы все g_j , $j \in L$ были известны, и решение задачи 2 дадут одни и те же значения химических потенциалов независимых компонентов. Иначе говоря, надо доказать, что $\hat{u} = \hat{u}1$. Это несложно сделать, если соблюдены названные выше условия разбиения системы на базисную и небазисную подсистемы.

Вначале докажем, что $p_1 = p1$. Допустим, $p_1 < p1$. Тогда $p1 = G(\hat{x}1)$ и $p_1 = G(\hat{x}_1)$. Следовательно,

$$G(\hat{x}_1) < G(\hat{x}1). \quad (12.53)$$

Но последнее неравенство невозможно, поскольку $G(\hat{x}1)$ — единственный минимум выпуклой функции $G(x1)$ на многограннике $M1$. Допустим, что $p1 < p_1$. Тогда $p1 = G(\hat{x}1)$, $p_1 = G(\hat{x}_1)$ и $p1 + p_2 < p_1 + p_2 = p$ или

$$G(\hat{x}) > G(\hat{x}1) + G(\hat{x}_2). \quad (12.54)$$

В (12.54) $G(\hat{x}1) + G(x_2) = G(y)$, где $y = ((\hat{x}1)'(x_2))$ и $y \in M$. Приходим к

$$G(\hat{x}) > G(y), \quad x \in M, \quad y \in M. \quad (12.55)$$

Но (12.55) противоречит тому, что $G(\hat{x})$ — единственный минимум выпуклой функции $G(x)$ на многограннике M . Из невозможности неравенств (12.53) и (12.55) следует

$$p_1 = p1. \quad (12.56)$$

Равенство (12.56) эквивалентно $(b1)'\hat{u} = (b1)'\hat{u}1$ или

$$\hat{u} = \hat{u}1, \quad (12.57)$$

что и требовалось доказать.

Таким образом, пришли к заключению о том, что решение задачи 2 даст те же значения химических потенциалов независимых компонентов, что и решение задачи 1, если в исходных условиях будут известны все g_j , $j \in L$. Формула расчета неизвестных значений g_j зависимых компонентов $j \in L2$ в фазе $\alpha \in \Phi2$ в небазисной(второй) подсистеме будет иметь вид (см. § 5 наст. главы)

$$\sum_i a_{ij}\hat{u}_i - \ln \frac{x_j}{X_\alpha} = g_j, \quad j \in L2, \quad \alpha \in \Phi2, \quad i = 1, \dots, n. \quad (12.58)$$

Для g_α отдельной фазы $\alpha \in \Phi 2$

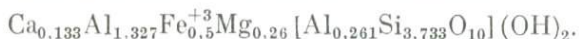
$$\sum_i a_{i\alpha} \hat{u}_i = g_\alpha, \quad \alpha \in \Phi 2, \quad i = 1, \dots, n. \quad (12.59)$$

Формулы (12.58) и (12.59) сохраняют свое значение и в тех случаях, когда решение задачи 2 состоит не из единственного оптимального вектора $\hat{x}1$, а из множества, но при условии сохранения единственности решения относительно вектора $\hat{u}1$. Решения с множеством оптимальных векторов $\hat{x}1$ характеризуют условия равновесия в «безразличных» точках, например в точках моновариантного равновесия. Неединственность решения относительно $\hat{x}1$ вызывает необходимость введения дополнительных условий в постановку обратной физико-химической задачи, которые гарантировали бы получение единственного решения задачи 2 по $\hat{x}1$. Это сделать нетрудно. Единственность решения задачи 2 относительно $\hat{x}1$ в моновариантных точках равновесия рассматриваемой системы достигается введением в исходные данные дополнительных ограничений. Проще всего фиксировать объем подсистемы или молярное количество отдельной фазы.

Как следует из вышеизложенного, идейным источником постановки и процедуры численного решения обратной физико-химической задачи путем разделения системы на две подсистемы, базисную и небазисную, является термодинамическая модель открытой системы в понимании Д. С. Коржинского. Базисная система рассматривается как резервуар, равновесие в котором устанавливает равновесие в открытой по отношению к ней второй небазисной подсистеме. Вектор химических потенциалов независимых компонентов небазисной подсистемы задается извне, условиями равновесия в резервуаре — базисной подсистеме. Это не условная аналогия, в которой теоретическая модель открытой по Д. С. Коржинскому системы используется только как удобное средство формального описания задачи и построения процедуры ее численного решения на ЭВМ. Во многих геохимических приложениях предложенная постановка отражает действительно наблюдаемые в природе отношения между базисными и небазисными подсистемами, которые, когда речь идет о расчете неизвестных функций g_T минералов, наиболее естественно трактуются как отношения резервуара и открытой системы. Приведем пример.

По наблюдениям И. Тарди с сотрудниками [Tardy e. a., 1974] в оз. Чад (Центральная Африка) происходит садка монтмориллонита в виде хлопьев ила. В зависимости от химического состава озерной воды, который определяется местоположением участка озера от устья впадающей реки, скоростью поступления терригенного материала (каолинит, гетит, органика) и режимом испарения, состав свежесаждаемого монтмориллонита различен.

Ближе к источникам стока осаждается монтмориллонит с высоким содержанием глинозема и окисного железа:



В участках озера, удаленных или отгороженных от непосредственного влияния речного стока, образуется магнезиальный монтмориллонит:



Озерные воды, равновесные со свежесажженным монтмориллонитом, а также с каолинитом и гетитом при 25°C, 1 атм, имеют следующий состав (в мг/л):

	$\text{H}_2\text{CO}_3^+ + \text{CO}_3$	SO_4^-	Cl	SiO_2	Na	K	Ca	Mg
Монтмориллонит с высоким содержанием глинозема и окисного железа (монтмориллонит 1)	244±0	3298	28,4	85	840	230	500	180
Магнезиальный монтмориллонит (монтмориллонит 2)	1403±690	33,6	67,5	150	966	300	2,0	2,4

Изобарно-изотермические потенциалы (при 25°C, 1 атм) образования из простых веществ зависимых компонентов водного раствора, каолинита и гетита известны. Чтобы определить неизвестные значения изобарно-изотермических потенциалов образования свежесажженных монтмориллонитов, выделим базисную подсистему, которая включает озерную воду известного аналитического состава, каолинит и гетит. Рассчитав равновесный состав этой подсистемы, определим химические потенциалы независимых компонентов, из которых состоит монтмориллонит 1. Затем по формуле (12.59) вычислим $\Delta G_{f_{298}}^0$ монтмориллонита 1. Результаты расчета (на программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6») приведены в табл. 5.

В § 12 настоящей главы нами выделены в отдельный класс обратных физико-химических задач (3-й класс) задачи расчета парциальных давлений или парциальных летучестей отдельных газов в резервуаре, равновесном с открытой системой. Предполагается при этом, что известны значения функций g_T тех зависимых компонентов резервуара, парциальные летучести или давления которых подлежат определению. Постановка и решение этих задач ничем не отличаются от постановки и решения обратных физико-химических задач, рассмотренных выше. Требуется лишь переименование подсистем. В данном случае удобнее в качестве резервуара взять подсистему 2, а открытую подсистему с известным аналитическим составом относительно инертных и вполне подвижных независимых компонентов отнести к подсистеме 1, т. е. как к базисной подсистеме. Последовательность операций

Расчет $\Delta G_{f_{233}}^0$ свежесозданного монтмориллонита из оз. Чад (Центральная Африка) по данным И. Тарди и др. (Tardy e. a., 1974). 25°C, 1 атм, система открыта к атмосфере

Независимый компонент	Концентрация независимых компонентов в озерной воде, ммоль/л	Химические потенциалы независимых компонентов, ккал/моль	Независимый компонент	Концентрация независимых компонентов в озерной воде, ммоль/л	Химические потенциалы независимых компонентов, ккал/моль
Ka	5,57	-88,843	S	34,33	-142,898
Na	36,53	-82,637	C	0,185	-98,138
Ca	12,47	-174,531	Cl	0,800	-17,769
Mg	1,30	-149,299	N	10,11	-0,07
Fe	0,00143*	-88,003	H	0,34	-28,115
Al	0,15*	-191,64	O	138,68	-0,46
Si	0,036	-204,398	pH	7,46	
			Eh	0,778	

* Концентрация увеличена в 10^7 раз. $\Delta G_{f_{233}}^0$ монтмориллонита 1 равен -1235,12 ккал/моль.

такова. Находим равновесный состав базисной подсистемы (подсистема 1) и химические потенциалы независимых компонентов. Затем определяем искомые значения парциальных летучестей, парциальных давлений и концентраций зависимых компонентов в подсистеме 2.

Парциальные летучести, парциальные давления и концентрации определяются по формулам, подобным (12.58), (12.59). Однако при этом учитывается некоторая дополнительная информация. Парциальная летучесть находится по формуле

$$\ln f_j = -\frac{(g^0_T)_j}{RT} + \sum_i a_{ij} \hat{u}_i, \quad j \in L_2, \quad i = 1, \dots, n; \quad (12.60)$$

f_j — парциальная летучесть зависимого компонента j в газовой фазе $j \in L_2$; $f_j = (x_j/X_\alpha) \cdot \gamma_j \cdot P_{\text{общ}}$, где $P_{\text{общ}}$ — общее давление в подсистеме 2; γ_j — коэффициент фугитивности; x_j/X_α — концентрация j -го зависимого компонента в газовой фазе. Остальные члены формулы (12.60) определены выше. Применение формулы (12.60) подразумевает, что известны значения $(g^0_T)_j$, γ_j и $P_{\text{общ}}$. Вектор химических потенциалов независимых компонентов \hat{u}_1 определяется расчетом равновесного состава базисной (первой) подсистемы. Напомним, что $\hat{u}_1 = \hat{u}$.

Парциальное давление находим по формуле

$$\ln P_j = \ln f_j - \ln \gamma_j, \quad (12.61)$$

где P_j — парциальное давление, равное по соглашению $P_j = (x_j/X_\alpha) \cdot P_{\text{общ}}$. Наконец, концентрации газообразных компонентов легко рассчитываются по P и $P_{\text{общ}}$:

$$(x_j/X_\alpha) = P_j/P_{\text{общ}}. \quad (12.62)$$

Если подсистема 2 состоит из твердых фаз-растворов, расплава, или смеси расплав — твердые растворы, то вместо парциальной летучести можно рассчитать активность j -го зависимого компонента в ней. Расчетная формула:

$$\ln a_j = -\frac{(g_T)_j}{RT} + \sum_i a_{ij} \hat{u}_i, \quad j \in L2, \quad i = 1, \dots, n, \quad (12.63)$$

a_j — активность j -го зависимого компонента твердого минерального раствора или расплава в подсистеме 2; $a_j = (x_j/X_\alpha) \gamma_j$, где γ_j — коэффициент активности j -го зависимого компонента в подсистеме 2.

Кроме парциальных летучестей, зависимых компонентов в газовой фазе, активностей зависимых компонентов в твердых минеральных растворах и расплавах по формулам (12.60) — (12.73) можно в принципе вычислить также и моляльные активности зависимых компонентов водного раствора, равновесного с базисной подсистемой, состоящей только из твердых фаз. Но в данном случае необходимо считаться с тем, что вычисление моляльных активностей и концентраций зависимых компонентов водного раствора требует привлечения дополнительных предположений. Моляльная активность j -го зависимого компонента в водном растворе, принимаемого за небазисную подсистему 2, рассчитывается по формуле

$$\ln a_j = -\frac{(g_T)_j}{RT} - \ln 55,51 - \ln \frac{x_{j_w}}{\sum_{j \in S_w} x_j} + \sum_i a_{ij} \hat{u}_i, \quad j \in S_w \setminus j_w, \quad (12.64)$$

a_j — моляльная активность зависимого компонента j в водном растворе; $a_j = (x_j/X_\alpha) \cdot \gamma_j$, где γ_j — моляльный коэффициент активности зависимого компонента в водном растворе; S_w — множество всех зависимых компонентов водного раствора, включая зависимый компонент-растворитель, т. е. воду H_2O . В водном растворе

$$X_\alpha = \sum_j x_j, \quad j \in S_w.$$

Если $P_{\text{общ}} = P$ стандартное, то вместо (12.64) должна использоваться формула

$$\ln a_j = -\frac{(g_T^0)_j}{RT} - \ln 55,51 - \ln \frac{x_{j_w}}{\sum_{j \in S_w} x_j} + \sum_i a_{ij} \hat{u}_i, \quad j \in S_w \setminus j_w. \quad (12.65)$$

В формулах (12.64) и (12.65) следует принимать во внимание те осложнения, которые связаны с неизвестной априори величиной — мольной долей растворителя — воды в водном растворе $x_{jw}/\sum_j x_j$, $j \in S_w$. В не слишком концентрированных водных растворах она без ущерба точности оценки может быть принята равной 1. Но в концентрированных водных растворах необходимо вводить предположение относительно возможного вклада в формулы (12.64), (12.65), вносимого мольной долей воды в водном растворе. Следующее более принципиальное затруднение связано с тем, что расчет равновесия в подсистеме, состоящей только из твердых фаз, не позволяет непосредственно определить ту величину \hat{u}_i , которая относится к уравнению электронейтральности.

Как показано в § 8 настоящей главы, расчет равновесия в системах, содержащих только твердые фазы, не требует введения в уравнения баланса масс уравнения электронейтральности. В тех случаях, когда водный раствор состоит из зависимых компонентов, содержащих независимые компоненты только одной валентности (один и тот же независимый компонент находится в одном валентном состоянии), уравнение электронейтральности в подсистеме 2 становится излишним и применение формул (12.64), (12.65) не встречает затруднений, за исключением необходимости учета вклада, вносимого $x_{jw}/\sum_j x_j$, $j \in S_w$. В водных

растворах, зависимые компоненты которых состоят из независимых компонентов различной валентности (различная валентность для одного и того же независимого компонента), включение уравнения электронейтральности обязательно. Поэтому в данном случае расчеты моляльной активности зависимых компонентов с зарядом осуществимы только с привлечением дополнительной информации. Моляльные же активности нейтральных зависимых компонентов и в этом водном растворе могут быть вычислены по формулам (12.64), (12.65) без знаний величины \hat{u}_i , относимой к уравнению электронейтральности.

Определение неизвестных значений парциальных летучестей и парциальных давлений (и, если необходимо, концентраций) зависимых компонентов в газовой подсистеме 2, равновесной с подсистемой 1, требуется во многих задачах физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Информация об этих величинах может оказаться весьма полезной и ценной также в химико-технологических расчетах химического равновесия.

Представим следующую довольно типичную ситуацию. Мы произвели расчет равновесного состава в закрытой системе по заданному вектору аналитического состава по независимым компонентам. Мы могли не включать в список потенциально возможных фаз газовую фазу, или включили, но в решении ее не оказалось. Например, по расчету равновесного состава термальных

вод Паужетского месторождения газовая фаза неизменно полностью растворялась, хотя в список потенциально возможных в равновесии фаз она включалась [Пампура и др., 1976]. Нам по тем или иным причинам необходимо знать парциальные летучести или парциальные давления зависимых компонентов в той газовой фазе, которая была бы равновесной с рассчитанным равновесным составом закрытой системы. В геохимических и петрологических приложениях широко используются значения парциальных летучестей и давлений таких газов, как O_2 (г), H_2 (г), CO_2 (г), H_2O (г), CH_4 (г), CO (г) и др. Эти величины могут иметь или формальный термодинамический смысл, когда характеризуются в общепринятых шкалах границы устойчивости минеральных парагенезисов и зависимых компонентов газовой фазы и водного раствора [Гаррелс, Крайст, 1968; Мельник, 1973; Рафальский, 1973; Говоров, 1977б], или вполне реальное физическое содержание. В химико-технологических и металлургических расчетах найденные парциальные давления газовых компонентов, присутствие которых возможно в равновесии с закрытой системой, могут затем учитываться реально путем поддержания определенного режима давления в избыточной газовой фазе. Можно найти и другие задачи физико-химического моделирования, в которых необходимо располагать значениями равновесных парциальных давлений и летучестей зависимых компонентов в газовой фазе, хотя в равновесном решении они отсутствуют.

Практика массовых расчетов показывает, что эти данные пужны постоянно. Опыт привел нас к выводу, что процедура расчетов парциальных летучестей и парциальных давлений газовых компонентов в отсутствующей газовой фазе должна обязательно включаться в эксплуатационные программы расчета сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах методами математического программирования. В программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6» этот расчет предусмотрен в рабочих режимах выдачи результатов решения на печать. Пользователь программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6», характеристика которого будет дана в гл. II, кроме данных о равновесном составе мультисистемы располагает также значениями парциальных летучестей и парциальных давлений зависимых компонентов газовой фазы, которая могла бы быть в равновесии с полученным равновесным составом мультисистемы. Перспективна также дальнейшая разработка путей конструктивного приложения предложенного нами подхода с целью оценки там, где это доступно, неизвестных значений активностей зависимых компонентов в минеральных растворах, расплавах и водных растворах посредством расчета равновесного состава в специально подобранных базисных подсистемах. Этот подбор может осуществляться как по экспериментальным данным в петрологических системах, так и по данным полевых наблюдений в минеральных парагенезисах.

Подытожим в краткой форме то главное, что следует из § 12

гл. I. Разработанные нами постановки и процедуры численного решения на ЭВМ обратных физико-химических задач геохимии и петрологии как обратных задач математического программирования с конструктивным привлечением термодинамической модели открытых по Д. С. Коржинскому систем существенно расширяют возможности физико-химического исследования природных процессов минералообразования. Эти же разработки могут найти полезное приложение и в смежных областях физико-химических исследований: в химической технологии, металлургии, аналитической химии, энергетике.

Те обратные физико-химические задачи, которые до сих пор в геохимии и петрологии не могли быть даже корректно поставлены, с помощью развиваемого нами единого подхода удалось поставить, исследовать с точки зрения их принципиальной разрешимости и найти практически доступные пути их численного решения на ЭВМ.

**АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
НА ЭВМ МЕТОДАМИ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ**

Разработка комплекса эффективных алгоритмов, которые могут быть реализованы в рабочие программы, является не менее важной частью всей проблемы физико-химического моделирования на ЭВМ, чем общая термодинамическая и математическая постановка различных типов задач. Сказать, что можно делать на ЭВМ, но не сказать, как делать,— значит ограничиться добрыми пожеланиями. Практическая реализация общего теоретического подхода осуществляется через разработку системы эффективных алгоритмов, что представляет специальную задачу.

Но недостаточно построить алгоритмы. Необходимо на их основе создать эксплуатационные программы, с помощью которых могут быть практически решены на ЭВМ различные типы задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования. А это еще одна научная проблема со своими трудностями. Алгоритм и машинная программа, разработанная на его основе,— два в известной мере самостоятельных и одинаково важных этапа решения задач на ЭВМ. Приведем один характерный пример. Алгоритм симплекс-метода линейного программирования был разработан Дж. Б. Данцигом в 1947 г., но первая успешная программная реализация его была осуществлена лишь только в 1952 г. [Гасс, 1961].

Усложняющие особенности задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования, которые подчеркнуты в общей постановке, полностью проявляются и дают о себе знать при непосредственной программной реализации алгоритмов. В теории эти трудности мы обошли посредством введения специальной системы теоретико-множественных обозначений. Точный программный перевод этой системы оказывается достаточно сложной задачей. Основная трудность — разработка компактных алгоритмических фаз, учитывающих возможность постоянного изменения размерности матриц и векторов во время выполнения вычислительных операций, что связано с исчезновением и появлением фаз во время итерационных циклов. Не менее важной является задача экспериментального выбора эмпирических параметров алгоритмов, а также рациональной органи-

зации структуры массивов исходных данных. Здесь требуется предусмотреть массу мелочей, которые собственно и превращают алгоритм в эксплуатационную программу.

В данной главе вначале будут последовательно описаны алгоритмы расчета химических равновесий в гетерогенных системах и мультисистемах, а затем дана краткая характеристика программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6», в котором реализованы эти алгоритмы.

§ 1. Алгоритмы минимизации свободной энергии природных систем и мультисистем

Несмотря на то, что метод минимизации свободной энергии известен с 1958 г., фактические масштабы его применения в расчетах химического равновесия не соответствуют его теоретическим возможностям. Основная причина — вычислительные трудности, возникающие при численном решении практических задач. Это относится, в частности, к расчету равновесий в водных растворах.

Вычислительная процедура метода минимизации, первоначально предложенная В. Вайтом и др. [White e. a., 1958] и затем улучшенная и усовершенствованная Г. Левиным [Levine, 1962], Ф. Зелезником и С. Гордоном [Zeleznik, Gordon, 1968], в общих чертах реализует метод наискорейшего спуска с использованием множителей Лагранжа для учета ограничений в виде системы линейных уравнений баланса масс [Oliver e. a., 1962; Boynton, 1960; Shimazu, 1967]. В тех случаях, когда система не слишком сложна и содержания компонентов в условиях равновесия не различаются между собой более чем на 4—5 порядков, наискорейший спуск дают решения вполне удовлетворительные как по точности, так и по скорости сходимости. Но для сложных систем, где концентрации компонентов могут различаться более чем на 5 порядков, применение наискорейшего спуска оказывается малоэффективным как по точности, так и по скорости сходимости. Так, И. Шимазу, изучая равновесное распределение компонентов в начальной стадии формирования планет, получал методом наискорейшего спуска для моделей систем с 20—25 компонентами решение с точностью до 5-го знака после запятой только после 100—200 итераций [Shimazu, 1967].

Между тем во многих практических задачах, например в расчетах химических равновесий в водных растворах электролитов, наибольший интерес представляют именно компоненты с исчезающе малыми концентрациями, которые тем не менее должны быть рассчитаны с точностью, соответствующей точности исходных термодинамических данных. Попытка решения этой проблемы была предпринята Е. Юхансенем [Johansen, 1967]. Он

предложил рассчитывать равновесный состав водных растворов путем линейной аппроксимации выпуклой функции свободной энергии с последующей корректировкой уравнений баланса масс. С внешней стороны идея Е. Юхансена весьма заманчива ввиду простоты ее программной реализации. Но, к сожалению, сам автор не гарантирует сходимости во всех случаях. Вопрос же, в каких случаях сходимость гарантируется, а в каких — нет, Е. Юхансен не рассматривает.

Из других работ, направленных на улучшение вычислительной процедуры метода минимизации, следует отметить работу Дж. Варги [Warga, 1963]. В разработанном им алгоритме вначале строится задача, эквивалентная задаче выпуклого программирования, затем формулируется двойственная к ней. Полученная форма представления химического равновесия в двойственном виде используется для итерационного метода решения. Основное внимание в работе Дж. Варги уделено строгому доказательству сходимости алгоритма, область применения которого ограничена расчетом равновесия газовой фазы с однокомпонентными твердыми фазами. При этом в исходных данных на мольные количества компонентов системы обязательно должны быть наложены ограничения сверху. Написанная скорее математиком, чем физикохимиком, и опубликованная в математическом журнале работа Дж. Варги осталась незамеченной, а отсутствие экспериментальных данных по практическому применению алгоритма Дж. Варги не давало возможности сделать определенные выводы о его действительной эффективности.

На основе обобщения исходной системы условий равновесия, используемых Дж. Варгой, нами был разработан алгоритм «Варга» [Карпов и др., 1976]. В отличие от оригинального алгоритма Дж. Варги, его применение не ограничено расчетом равновесия одной газовой фазы с однокомпонентными твердыми фазами. В нашей разработке он обобщен на гетерогенные системы с различным числом фаз-растворов независимо от их агрегатного состояния. Применение алгоритма не ограничено также условием обязательного наличия ограничений на мольные количества компонентов системы. Численная проверка последнего цикла оригинального алгоритма Варги показала, что при формировании системы итерационных уравнений по методу Ньютона им допущена существенная неточность: в системе уравнений (4.5) [Warga, 1963, с. 605] первый член первого уравнения дан неправильно. Поправка на u должна учитывать все фазы системы, у Варги же суммирование производится только для газовой фазы. В таком виде система итерационных уравнений по методу Ньютона не сходится.

Построенный нами алгоритм «Варга» свидетельствует о высокой эффективности расчета химических равновесий в растворах с исчезающе малыми концентрациями компонентов. Имеющийся экспериментальный материал показывает, что по своей эффектив-

пости он близок к другой нашей разработке — алгоритму «Вайт», характеристика которого будет дана ниже.

Следует отметить, что Дж. Варга при построении матрицы итерационных уравнений по методу Ньютона впервые применил дифференцирование по интенсивным параметрам — множителям Лагранжа. Эта существенная деталь была затем без ссылки на работу Дж. Варги использована В. Вайтом [White, 1968]. Им предложен алгоритм расчета равновесного состава гомогенной газовой смеси, который устраняет вычислительные трудности, характерные для наискорейшего спуска. Это достигнуто представлением мольных концентраций в виде экспоненциальных функций от энергетических вкладов элементарных стехиометрических единиц, из которых состоят компоненты системы. Как мы уже установили, в математической интерпретации энергетические вклады стехиометрических единиц — множители Лагранжа, или, что в данном случае то же самое, двойственное решение задачи выпуклого программирования. Именно то обстоятельство, что В. Вайт так же, как и Дж. Варга, при построении матрицы итерационных уравнений по методу Ньютона дифференцирует исходные уравнения по интенсивным параметрам — множителям Лагранжа — и составляет принципиальное отличие его схемы от близкой к ней схемы Ф. Зелезника и С. Гордона (1968), а также В. Е. Алемасова и др. (1969), которые при построении итерационных уравнений по Ньютону производят дифференцирование только по экстенсивным параметрам системы. Подход В. Вайта гарантирует хорошую устойчивость решений независимо от того, в каких концентрациях находятся компоненты системы. Кроме того, при правильном выборе исходных приближений для множителей Лагранжа метод Ньютона обеспечивает быструю сходимость к решению с заданной точностью.

Алгоритм В. Вайта предназначен для расчета равновесия однофазных систем. Это резко ограничивает область его практического применения. Кроме того, принятую им форму выражения содержания компонентов не в абсолютных (количество молей компонентов в системе), а в относительных единицах нельзя назвать более удачной по сравнению с первоначальным способом в работе В. Вайта и других, тем более что относительная форма распространена В. Вайтом и на систему уравнений баланса масс. Рекомендуемый В. Вайтом метод оценки начального приближения для множителей Лагранжа путем их предварительного табулирования в зависимости от температуры и давления приемлем лишь при расчете химических равновесий в гомогенных газовых смесях. Множители Лагранжа будут различны для различных фазовых равновесий для одной и той же стехиометрической единицы при постоянных температуре и давлении. Охватить возможные варианты изменения множителей Лагранжа в зависимости от изменения фазовых равновесий, температуры и давления таблицами невозможно и нерационально. Автором настоя-

цей работы построен алгоритм, во многом устрояющий ограничения и недостатки алгоритма В. Вайта. Предлагаемый алгоритм («Вайт») предназначен для расчета химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах независимо от концентрации компонентов в водном растворе или газовой фазе. Кроме того, внесен ряд модификаций в алгоритм наискорейшего спуска, который вместе с алгоритмом «Вайт» явился основой программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6».

Все сказанное относится к алгоритмам, предназначенным для изучения химических равновесий в *системах*, но не в *мульти-системах*. С их помощью невозможно решить задачу определения равновесного состава мультисистемы, в которой число фаз значительно превышает число независимых компонентов системы. Для решения задач расчета химического равновесия в мультисистемах необходимо привлекать алгоритмы вычуженного программирования. Насколько известно автору, в геохимии и петрологии и вообще в физико-химической литературе задачи расчета равновесия в гетерогенных мультисистемах с одновременным участием водного раствора электролита, твердых минеральных фаз и газовой смеси до нас никем не рассматривались, хотя очевидно, что численное решение задач химического равновесия в таких мультисистемах имеет большое практическое значение не только в геохимии и петрологии. Эти задачи постоянно возникают и в других областях приложения химической термодинамики.

Следует подчеркнуть принципиальное различие между проблемой расчета химических равновесий в системах и проблемой расчета химических равновесий в мультисистемах. Когда рассчитываются равновесия в системах, то априори известны те фазы, которые будут находиться в равновесии. Может случиться так, что некоторые фазы из задаваемого списка (не более числа независимых инертных компонентов) при расчете равновесия исчезают, например растворяются. Но все равно 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 иная, термодинамически более содержательная задача — определить, какие именно фазы из данного множества будут находиться в равновесии для заданных условий температуры, давления и данного вектора химического состава мультисистемы. Для определенности будем рассматривать изобарно-изотермические равновесия. Нужно отметить, что построение надежного алгоритма для расчета химического равновесия в мультисистемах не относится к числу тривиальных проблем. В работе Р. Болла [Boll, 1960] предложено обобщение расчетной схемы С. Бринкли [Brinkley, 1947]. Ю. Ма и С. Шипман [Ma,

Shipman, 1972] распространили метод Л. Нафтали [Naphitali, 1959] на мультисистемы. Интересная особенность алгоритма Ю. Ма и С. Шипмана — «доводка» грубого решения итерационным методом Ньютона.

Таким образом, полученный ранее вывод о необходимости применения при расчете химических равновесий комбинированного алгоритма с обязательным включением в конечную 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 математического программирования позволяет найти наиболее простое и в то же время термодинамически наиболее полное решение проблемы расчета химических равновесий в мультисистемах.

Алгоритм «Селектор» является обобщением комбинированного алгоритма «Наискорейший спуск» — «Вайт» [Карпов, Казьмин, 1972] на мультисистемы. Теоретическое обоснование «Селектора» — условия равновесия в мультисистемах с ограничениями в виде системы линейных уравнений баланса масс, установленные ранее [Карпов и др., 1971], и теорема Б. Н. Пшеничного [Пшеничный, 1970], обобщающая метод Ньютона на системы неравенств.

Экспериментальная проверка и эксплуатационный опыт привели нас к выводу, что наиболее эффективным методом минимизации свободной энергии мультисистем является комбинация алгоритмов «Наискорейший спуск», «Вайт» и «Селектор». Ниже приводится описание этих алгоритмов, на основе которых разработан программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6».

§ 2. Алгоритм «Наискорейший спуск»

Алгоритм применим к расчету химических равновесий тех систем, в которых $n(\Phi_J) \leq n$. Расчет начинается с некоторого приближения y_j ($j \in J$) к x_j ($j \leq J$). Подставляя y_j в уравнение баланса масс, имеем

$$c_i = b_i - \sum_j a_{ij}y_j \quad (i = \overline{1, n}; j \in J). \quad (2.1)$$

Условия минимума зададим функцией Лагранжа

$$\Phi(x, u) = G(x) + \sum_i u_i (b_i - \sum_j a_{ij} x_j) \rightarrow \min. \quad (2.2)$$

Разлагая $G(x)$ в окрестностях $G(y)$ в ряд Тейлора и ограничиваясь квадратичной аппроксимацией, получим

$$\begin{aligned} G(x) &= G(y) + \sum_j \frac{\partial G}{\partial x_j} (x_j - y_j) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \frac{\partial^2 G}{\partial x_j \partial x_k} (x_j - y_j)(x_k - y_k) \\ &= G(y) + \sum_j v_j (x_j - y_j) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j y_j \left[\frac{x_j - y_j}{y_j} - \frac{X_\alpha - Y_\alpha}{Y_\alpha} \right]^2 \quad (j, k \in J; \alpha \in \Phi_J); \end{aligned}$$

Здесь
$$v_j = \left(\frac{(g_T)_j}{RT} + \ln \gamma_j \right) + \ln (y_j / Y_\alpha).$$

Чтобы найти следующее приближение, минимизирующее $G(y)$, необходимо решить систему уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} = 0 \quad (j \in J), \quad (2.3)$$

используя полученное квадратичное разложение $G(x)$.

Система (2.3) будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} = v_j + \left(\frac{x_j}{y_j} + \frac{X_\alpha}{Y_\alpha} \right) - \sum_i u_i a_{ij} = 0 \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J).$$

Решаем последнее выражение относительно x_j и получаем

$$\begin{aligned} x_j &= -v_j y_j + y_j (X_\alpha / Y_\alpha) + y_j \sum_i u_i a_{ij} = \\ &= -f_j + (U_\alpha + 1) y_j + y_j \sum_i u_i a_{ij} \\ &\quad (i = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in \Phi_J) \end{aligned} \quad (2.4)$$

или

$$(x_j - y_j) = -f_j + U_\alpha y_j + y_j \sum_i u_i a_{ij}, \quad (2.5)$$

где $U_\alpha = (X_\alpha / Y_\alpha) - 1$, $f_j = v_j y_j$.

Подставляя (2.5) в (2.1), получим

$$\sum_j a_{ij} [-f_j - U_\alpha y_j + y_j \sum_i u_i a_{ij}] - c_i = 0$$

или

$$-\sum_j a_{ij} f_j + \sum_\alpha N_i^\alpha U_\alpha + \sum_j r_{ij} u_k - c_i = 0, \quad (2.6)$$

где

$$r_{ik} = r_{ki} = \sum_j a_{ij} a_{kj} y_j,$$

$$N_i^\alpha = \sum_j a_{ij} y_j, \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J).$$

Суммируя (2.4) по j , приходим к следующему:

$$X_\alpha = - \sum_j f_j + (U_\alpha + 1) Y_\alpha + \sum_j y_j \sum_i u_i a_{ij}$$

или

$$\sum_i N_i^\alpha u_i = \sum_j f_j. \quad (2.7)$$

Уравнения (2.6) и (2.7) образуют систему из $n + n(\Phi_J)$ уравнений с неизвестными u_i и U_α . Общая схема коэффициентов уравнений будет иметь вид

$$\left[\begin{array}{c|c} r_{ih} & N_i^\alpha \\ \hline N_k^\alpha & 0 \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} u_i \\ U_\alpha \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \sum_j a_{ij} f_j + c_i \\ \hline \sum_j f_j \end{array} \right] \quad (2.8)$$

$(i, k = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in \Phi_J).$

Решая систему (2.8), находим u_i и U_α и затем по уравнению (2.6) вычисляем текущие значения x_j . Если все улучшенные значения x_j положительны, то они используются как новые приближения y_j^{r+1} в следующем цикле простым присваиванием: $y_j^{(r+1)} = x_j$. Но в общем случае нельзя гарантировать, что в процессе итераций не появятся отрицательные x_j . Поэтому в алгоритм включается процедура, которая исключает появление отрицательных y_j^{r+1} .

Обращаем внимание на следующее обстоятельство. В существующих описаниях алгоритма «Наискорейший спуск» [Oliver e. a., 1962; Shimazu, 1967] процедура корректировки $y_j^{(r+1)}$ излагается весьма схематично. Возможно, это делается намеренно — своеобразный прием сохранения «секрета фирмы», а возможно, и по другой причине. Как бы то ни было, процедура корректировки y_j является ключом всего алгоритма, если ставить задачу создания на его основе не «одноразовой», а рабочей программы массового пользования. В этом нас убеждает собственный практический опыт работы с алгоритмом «Наискорейший спуск». Поэтому процедуру корректировки y_j излагаем здесь несколько подробнее.

Корректировку y_j будем производить по формуле

$$y_j^{(r+1)} = y_j^{(r)} + \lambda (x_j - y_j^{(r)}), \quad (2.9)$$

где число λ (величина шага) выбирается так, чтобы выполнились следующие два условия:

- 1) $y_j^{(r+1)}$ — неотрицательны;
- 2) шаг направлен в сторону минимума, а не наоборот.

Докажем вначале, что λ должна находиться в пределах $\max_j \lambda_j^- \leq \lambda \leq \min_k \lambda_k^+$, где $j \in L$ и $k \in L_k$ при $L_j \cup L_k = L$; значения λ_j^- и λ_k^+ будут определены ниже.

Условия неотрицательности $y_j^{(r+1)}$ в (2.9) можно записать системой неравенств

$$\begin{cases} y_j^+ + \lambda \Delta_j^+ \geq 0, \\ y_k^- + \lambda \Delta_k^- \geq 0, \end{cases} \quad j \in L_j, k \in L_k. \quad (2.10)$$

В системе (2.10) используются обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta_j^+ &\equiv (x_j - y_j^{(r)}) > 0, & y_j^+ &\equiv y_j^{(r)} > 0, \\ \Delta_k^- &\equiv (x_k - y_k^{(r)}) < 0, & y_k^- &\equiv y_k^{(r)} > 0. \end{aligned}$$

Таким образом, принимаем, что ни одно из чисел Δ_j^+ , Δ_k^- , y_j^+ и y_k^- не может быть равно нулю. Систему неравенств (2.10) преобразуем:

$$\begin{cases} \lambda \geq \frac{-y_j^+}{\Delta_j^+} = \lambda_j^-, \\ \lambda \leq \frac{-y_k^-}{\Delta_k^-} = \lambda_k^+. \end{cases} \quad (2.11)$$

Из (2.11) непосредственно следует

$$\max_j \lambda_j^- \leq \lambda \leq \min_k \lambda_k^+, \quad (2.12)$$

что и требовалось доказать. Если $\max_j \lambda_j^- \geq \min_k \lambda_k^+$, то система неравенств (2.11) является противоречивой и следует изменить начальное приближение для y_j ($j \in J$).

Проверка второго условия производится по знаку производной

$$dG(\lambda)/d\lambda = Q. \quad (2.13)$$

Так как $G(x)$ — выпуклая функция λ (это доказать несложно), то, если $Q < 0$, значит, λ взято правильно — шаг осуществляется с сторону минимума. В противном случае шаг λ выбран неудачно, движение идет в направлении от минимума $G(x)$. Поэтому выбирается другое значение λ из (2.12) до тех пор, пока Q не станет отрицательным.

Значения Q вычисляются по формуле

$$Q = \sum_j \Delta_j \left[g_j + \ln \frac{y_j + \lambda \Delta_j}{Y_\alpha + \lambda (X_\alpha - Y_\alpha)} \right],$$

где

$$g_j = \frac{(g_T)_j}{RT} + \ln \gamma_j \quad (j \in J, \alpha \in \Phi_J).$$

Итерации продолжаются до тех пор, пока не будет достигнута желаемая точность ϵ :

$$\frac{y_j^{(r)} - y_j^{(r+1)}}{y_j^{r+1}} \leq \varepsilon.$$

Важной особенностью алгоритма «Наискорейший спуск» в нашей модификации является необязательность точного выполнения баланса масс в начальном приближении y_j^0 . Последнее может быть взято таким, что

$$c_i = b_i - \sum_j a_{ij} y_j^0 \neq 0 \quad (i = \overline{1, n}, \quad j \in J).$$

Однако это не повлияет на сходимость алгоритма.

Отмеченная особенность является в практическом отношении весьма ценным качеством. Алгоритм «Наискорейший спуск» может быть рекомендован во всех случаях, когда по условиям задачи или по ходу итераций предыдущего алгоритма невозможно гарантировать точного равенства в уравнениях баланса масс системы.

§ 3. Алгоритм «Вайт»

Исходными при построении этого алгоритма являются выведенные нами уравнения (5.20а), (5.21а) и (5.22а) в гл. I, которые характеризуют изобарно-изотермическое равновесие системы при $n(\Phi_J) \leq n$. Запишем эти уравнения в виде исходной системы нелинейных уравнений, решение которой по методу Ньютона является основой вычислительной схемы алгоритма «Вайт»:

$$f_j \equiv \sum_j a_{ij} x_j - b_i = 0 \quad (i = \overline{1, n}; \quad j \in J); \quad (3.1)$$

$$f_\alpha \equiv \sum_j x_j - X_\alpha = 0 \quad (\alpha \in \Phi_J; \quad j \in J); \quad (3.2)$$

$$x_j = X_\alpha \exp\left(-c_j + \sum_i a_{ij} \mu_i\right) \quad (j \in J; \quad \alpha \in \Phi_J; \quad i = \overline{1, n}). \quad (3.3)$$

В качестве независимых переменных, следуя Дж. Варге [Warga, 1963], возьмем μ_i и X_α . Чтобы упростить задачу построения вычислительной процедуры расчета химического равновесия неидеальной системы, введем предположение о независимости γ_j от текущих значений x_j . Тогда при построении по методу Ньютона системы уравнений, линейных относительно поправок к μ_i и X_α , коэффициенты активности γ_j можно принять за постоянные величины. Вместе с тем изменения γ_j в зависимости от изменения x_j можно при необходимости учитывать с запаздыванием на одну итерацию, т. е. значения γ_j , вычисленные по x_j предыдущей итерации, экстраполируются в последующую.

Однако здесь возможны и более экономные схемы итераций, учитывающих изменение γ_j от x_j . Например, первый цикл итераций проводится по идеальной схеме. Полученное решение ис-

пользуется для расчета γ_j , и затем следует второй цикл итераций с c_j , корректированным по γ_j , вычисленных в результате проведения итераций первого цикла. Эти два чередующихся цикла итераций продолжают до тех пор, пока дальнейшие итерации не приводят к уточнению x_j и γ_j .

Обозначим

$$f^0 \equiv \begin{pmatrix} f_i \\ f_\alpha \end{pmatrix} \quad i = \overline{1, n}, \quad \alpha \in \Phi_J$$

и запишем систему уравнений (3.1)–(3.2) в компактной форме:

$$f^0 = 0. \quad (3.4)$$

Систему (3.4) решаем относительно независимых переменных u_i ($i = \overline{1, n}$) и X_α ($\alpha \in \Phi_J$) методом Ньютона, принимая во внимание, что зависимые переменные x_j в явном аналитическом виде связаны с независимыми переменными u_i и X_α выражением (3.3).

Система итерационных уравнений, линейных относительно Δu_i и ΔX_α , имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} r_{ik} & W_{i\beta} \\ N_{\alpha k} & M_{\alpha\alpha} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \Delta u_i \\ \Delta X_\alpha \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_i \\ c_\alpha \end{vmatrix}, \quad (3.5)$$

где

$$r_{ik} = \sum_j a_{ij} a_{kj} x_j \quad (i, k = \overline{1, n}; j \in J),$$

$$W_{i\beta} = \sum_j a_{ij} \frac{x_j}{X_\beta} \quad (i = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in \Phi_J),$$

$$N_{\alpha k} = \sum_j a_{kj} x_j \quad (k = \overline{1, n}; j \in J; \alpha \in \Phi_J),$$

$$M_{\alpha\alpha} = \sum_j (x_j / X_\alpha) - 1 \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J).$$

Здесь $M_{\alpha\alpha} \equiv \delta^{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}$, где $\delta^{\alpha\beta}$ — символ Кронекера,

$$c_i = b_i - \sum_j a_{ij} x_j; \quad c_\alpha = X_\alpha - \sum_j x_j \quad (j \in J; \alpha \in \Phi_J),$$

r — шаг алгоритма будет иметь вид:

1) определение Δu_i и ΔX_α ;

$$2) u_i^{(r)} = u_i^{(r-1)} + \Delta u_i^{(r)}; \quad X_\alpha^{(r)} = X_\alpha^{(r-1)} + \Delta X_\alpha^{(r)};$$

$$3) v_j^{(r)} = - (g_T^0)_j / RT - (\ln \gamma_j)^{(r-1)} + \sum_i a_{ij} u_i^{(r)} \quad (j \in S; \alpha \in \Phi_S);$$

$i, k = \overline{1, n}$;

$$4) x_j^{(r)} = X_\alpha^{(r)} \exp(v_j^{(r)}) \quad (j \in S; \alpha \in \Phi_S);$$

$$5) (\ln \gamma_j)^r = f(x_j^{(r)}) \quad (j \in S).$$

В зависимости от метода расчета $\ln \gamma_j$ в программу вводится соответствующая вычислительная процедура. Например, для расчета химических равновесий в водных растворах используется автономная вычислительная процедура, реализующая метод Дебая — Хюккеля или его модификацию по Г. Хельгесону [Helgeson, 1969]. Во многих расчетах значения $\ln \gamma_j$ можно вводить вместе с исходной информацией.

6. Вычисляются $r_{ih}^{(r)}$, $W_{i\alpha}^{(r)}$, $N_{\alpha h}^{(r)}$, $M_{\alpha\alpha}^{(r)}$, $c_i^{(r)}$, $c_{\alpha}^{(r)}$ и осуществляется переход к операции 1.

Теоретически и практически принципиально важно знать, что предлагаемые схемы расчета γ_j не повлияют на сходимость решения. Математически этот вопрос исследовался Дж. Фолкманом и Н. Шапиро [Folkman, Shapiro, 1968]. Они показали, что использование итерационных схем расчета, подобных тем, которые были описаны выше, не приведет к ошибочному решению. Иначе говоря, итерационные схемы дадут то же решение, которого могло быть получено, если бы с самого начала были известны точные значения γ_j . Наш экспериментальный опыт подтверждает этот важнейший вывод. Однако в практической работе необходимо соблюдать известную осторожность при задании режима вычисления γ_j в зависимости от конкретных особенностей физико-химической модели.

«Наискорейший спуск» весьма надежен в начальной стадии итерационных циклов. Даже при грубом начальном приближении для x_j он быстро приводит к хорошей оценке значений u_i и X_{α} . Отмеченные выше (в § 1 наст. главы) недостатки «Наискорейшего спуска» отчетливо проявляются по мере приближения к области минимума. В программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6» расчет химического равновесия в системах проводится в такой последовательности. Задается начальное приближение x_j и включается процедура «Наискорейший спуск». Процедура работает до критического порога своей эффективности, который определяется комплексным критерием, учитывающим скорость продвижения к минимуму, точность по x_j и шаг λ . Далее автоматически включается «Вайт» и «доводит» решение до конца. Начальные приближения u_i и X_{α} для «Вайта» задаются последней итерацией «Наискорейшего спуска».

Ясно, что в некоторых простых задачах окончательное решение может быть получено и с помощью одной подпрограммы «Наискорейшего спуска». Однако опытным путем установлено, что даже в этих случаях для выигрыша во времени счета и точности лучше переходить на «Вайт», вводя более жесткие ограничения на порог эффективности «Наискорейшего спуска». Если рассчитывается одна серия однотипных задач, например одна модель при разных температурах, то скорость вычислений можно повысить в несколько раз, если в каждой новой задаче в качестве начального приближения для u_i и X_{α} использовать их решения, полученные в предыдущей задаче. Естественно, что в данном

случае серия задач рассчитывается без обращения к подпрограмме «Наискорейший спуск». Критерием окончания счета для «Вайта» может служить выполнение условия $|u_i^{(r)} - u_i^{(r-1)}| \leq \Delta$, Δ — точность, заданная с учетом погрешностей исходных термодинамических данных. Но в рабочих программах, предназначенных для широкого класса задач химического равновесия, лучше использовать комплексный критерий окончания счета, дифференцированно учитывающий сходимость по u_i , X_α и уравнению баланса масс. В зависимости от конкретных особенностей задач химического равновесия можно делать акцент на сходимость по разным параметрам.

Согласно численным экспериментам комбинация «Наискорейшего спуска» с «Вайтом» оптимальна при решении задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования. В программных реализациях алгоритмов «Наискорейший спуск» и «Вайт» следует строго выполнять те требования исключения индексов, которые содержатся в определениях нашей системы теоретико-множественных обозначений. Естественно, это усложняет программную реализацию алгоритмов. В каждом вычислительном цикле обязательно должна быть предусмотрена операция по «сжатию» матриц и векторов как следствие выброса одной или нескольких фаз. Экспериментальные вычисления показали, что в «Наискорейшем спуске» следует ставить более жесткие ограничения на критерий «предварительного» выброса компонентов водного раствора и газовой смеси. Это означает, что если содержание какого-либо компонента становится меньше экспериментально установленной величины ϵ , он выбрасывается. Такой прием в значительной степени увеличивает скорость работы «Наискорейшего спуска» и улучшает его сходимость. Предварительно выброшенные компоненты водного раствора и газовой смеси (при условии сохранения фазы, в которую они входят) затем восстанавливаются в алгоритме «Вайт» по формуле (5.20а) в гл. I. Сходимость алгоритма «Вайт» не зависит от присутствия исчезающе малых концентраций компонентов.

Может случиться так, что по условиям задачи требуется определить концентрации компонентов, абсолютные значения которых меньше машинного нуля данной ЭВМ. Эта задача решается следующим образом. После окончания работы алгоритма «Вайт» компоненты, содержание которых меньше 10^{-18} — 10^{-19} , вычисляются в логарифмической форме по формуле (5.20а) гл. I на основе значений $u_i (i = \overline{1, n})$, полученных в заключительной итерации алгоритма «Вайт».

§ 4. Алгоритм «Селектор»

Условия равновесия в мультисистеме, выведенные на основе приложения теории выпуклого программирования (§ 5), записываются следующим образом:

$$\sum_j [\exp(-c_j + \sum_i a_{ij}u_i)] - 1 \leq 0, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{S_0} \setminus \Phi_S; \quad (4.1)$$

$$-c_j + \sum_i a_{ij}u_i \leq 0, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_{I_0} \setminus \Phi_I; \quad (4.2)$$

$$\sum_j [\exp(-c_j + \sum_i a_{ij}u_i)] - 1 = 0, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_S; \quad (4.3)$$

$$-c_j + \sum_i a_{ij}u_i = 0, \quad j \in l_\alpha, \quad \alpha \in \Phi_I; \quad (4.4)$$

$$\sum_i a_{ij}x_j - b_i = 0, \quad j \in L, \quad i \in N; \quad (4.5)$$

$$x_j = X_\alpha \exp(-c_j + \sum_i a_{ij}u_i), \quad j \in l_\alpha \cap J, \quad \alpha \in \Phi_J; \quad (4.6)$$

$$X_\alpha \geq 0, \quad \alpha \in \Phi, \quad (4.7)$$

где i — индекс стехиометрической единицы независимых компонентов в системе ($i = \overline{1, n}$); j — индекс зависимого компонента в системе; α — индекс фазы в системе; 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:

$$\Phi_J = \{\alpha / \alpha \in \Phi; \quad n(l_\alpha) = 1\};$$

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

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

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

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

Всегда $\sum_\alpha n_0(l_\alpha) = m$

$$\Phi_J = \{\alpha / \alpha \in \Phi; \quad n(l_\alpha) \neq 0\}; \quad \Phi_0 = \Phi \setminus \Phi_J;$$

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

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

$$S = S1 \cap S2$$

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

$$J = S \cup I = S1; \quad N = \{i / 1 \leq i \leq n\}.$$

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

Обозначим $I^- = \Phi_0$ и $I^0 = \Phi_J \cup N$, заметив, что всегда $n(I^0) \leq 2n(N)$. Запишем систему равенств и неравенств (4.1)–(4.5) в компактном виде

$$\begin{aligned} f_k &\leq 0, & k \in I^-, \\ f_k &= 0, & k \in I^0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Пусть

$$F(x) = \max(\max_{k \in I^-} f_k, \max_{k \in I^0} |f_k|).$$

Обозначим

$$\begin{aligned} I_{\Delta}^- &= \{k/k \in I^-, f_k \geq F(x) - \Delta\}, \\ I_{\Delta}^0 &= \{k/k \in J; |f_k| \geq F(x) - \Delta\} \cup N, \end{aligned}$$

Δ выбирается так, чтобы всегда $n(I_{\Delta}^- \cup I_{\Delta}^0) \leq 2n(N)$.

Применяя к системе $f_k = 0$, $k \in I_{\Delta}^- \cup I_{\Delta}^0$, 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 (4.8). 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.

Общая схема расчета равновесия в мультисистемах организуется (программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6») следующим образом. Задается начальное приближение. Первый «грубый» этап расчета осуществляется алгоритмом «Наискорейший спуск», доводка решения — алгоритмом «Вайт». Затем включается алгоритм «Селектор» и вводятся, если необходимо, новые фазы. Автоматически выбирается начальное приближение, и снова работает алгоритм «Наискорейший спуск». Эти циклы продолжают до тех пор, пока не будут удовлетворены условия Куна — Таккера, представленные в «Селекторе» системой равенств и неравенств (8). Обычно решение достигается за три-четыре цикла обращения к «Селектору». И только в особо сложных моделях число обращений к «Селектору» увеличивается до пяти-шести циклов.

§ 5. Краткая характеристика программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6»

Хотя сейчас опубликовано большое число алгоритмов и машинных программ расчета химического равновесия методом минимизации свободной энергии, среди них нет таких, которые

удовлетворяли бы следующим требованиям. Первое: алгоритмы и программы должны быть приложимы к расчету равновесия не в системах, а в мультисистемах; второе: в равновесном составе одновременно могут присутствовать водные растворы электролитов, твердые минеральные растворы, газовые смеси; третье: алгоритмы и программы должны обеспечивать расчеты необратимой эволюции на основе принципа частичного равновесия. Известные нам алгоритмы и программы [Термодинамические и теплофизические свойства..., 1971; Волков, Рузайкин, 1974; Рождественский и др., 1975; Яновский, Менакер, 1975; Гонтарь, 1976; Исследование химических равновесий, 1974; Holloway, Reese, 1974] ориентированы на решение специализированных задач химического равновесия с определенным типом реакций. Причем большая часть программ приложима только к расчету равновесия в системах.

Собственно такими же недостатками (частный характер приложения, не учитывающий специфику задач физико-химического равновесия в геохимии и петрологии) страдает алгоритм расчета «равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе», предложенного Ю. В. Шваровым (1976). Область приложения этого алгоритма ограничена системой водный раствор — твердые фазы, причем последние рассматриваются только как однокомпонентные фазы. Присутствие твердых фаз-растворов и газовой смеси исключается. В постановке не вводится разделение компонентов на зависимые и независимые, не используется понятие о химическом потенциале независимых компонентов как двойственном решении задачи химического равновесия, полученное посредством минимизации свободной энергии Гиббса.

Очевидны недостатки алгоритма Ю. В. Шварова и с точки зрения организации самого вычислительного процесса поиска минимума свободной энергии системы. По существу, этот поиск сводится к простому перебору твердых фаз системы по одной. Такой прямой перебор допустим только в сравнительно простых моделях. В многофазовых мультисистемах процедура перебора без предварительного анализа всех фаз мультисистемы, потенциально возможных в равновесном составе, на предмет их влияния на свободную энергию мультисистемы оказывается малоэффективной. Резко возрастает время счета. Кроме того, если в машинной программе не предусмотрено выполнение определенных условий, алгоритм может «зациклиться».

Дальнейшее расширение области приложения алгоритма Ю. В. Шварова (а это нужно сделать, если иметь в виду его систематическую эксплуатацию, по той причине, что в геохимии и петрологии наибольший интерес представляют расчеты равновесия в открытых и закрытых мультисистемах с одновременным участием в равновесии водного раствора, газовой фазы и твердых фаз-растворов, расчеты необратимой эволюции геохимических систем на основе принципа частичного равновесия) неиз-

бежно будет связано с необходимостью сведения задачи расчета химического равновесия в мультисистемах к задаче выпуклого программирования. Неизбежно обращение к аналитической записи необходимых и достаточных условий равновесия в открытых и закрытых мультисистемах как дифференциальных условий Куна — Таккера задачи выпуклого программирования на многограннике ограничений. То есть ко всему тому, что уже ранее было сделано автором настоящей работы.

«Интересная» особенность публикации Ю. В. Шварова — полное отсутствие каких-либо ссылок на другие алгоритмы расчета химических равновесий в водных растворах. Факт сам по себе беспрецедентный в научной литературе, посвященной вопросам математического описания и расчета химических равновесий. Программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6» в принципе решает проблему программной реализации развиваемого нами общего подхода к задачам физико-химического моделирования как задачам математического программирования.

Программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6» (на языке АЛГОЛ — БЭСМ-6) ориентирован на решение широкого круга задач физико-химического моделирования природных процессов и минералообразования на ЭВМ. Он с успехом может использоваться также и в других областях приложения химической термодинамики: металлургии, химической технологии неорганических веществ, аналитической химии, энергетике, в топливной промышленности, гидрохимии, нефтехимическом производстве и в синтезе органических веществ.

Основные особенности программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6» (далее вместо выражения «программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6» будем писать сокращенно — ПК): эволюционность, рациональная универсальность, модульность, сервисность.

Опыт работы с программами широкого назначения убеждает, что с течением времени они неизбежно претерпевают эволюционное изменение. В программы вносятся исправления, улучшения, которые подсказывает накопленная практика работы с различными задачами. Старые алгоритмы и программы заменяются новыми, более совершенными. Появление новых идей вынуждает перекраивать структурную схему сцепления отдельных блоков программы и ее связи с другими модулями программного комплекса. Изменения неизбежны и в связи с постепенным совершенствованием математического обеспечения ЭВМ и самих ЭВМ. Этот естественный процесс заставляет с самого начала предусматривать такую компоновку ПК, которая не затрудняла бы дальнейшую работу по его совершенствованию и в то же время не мешала его текущей эксплуатации. Поэтому программный комплекс «Селектор — БЭСМ-6» существует в двух вариантах. Первый обеспечен постоянно действующей инструкцией, в которую не вносятся текущие исправления и дополнения,

второй вариант — отладочный. В него постепенно вносятся усовершенствования, заменяются процедуры, включаются дополнительные программы и целые программные модули. После экспериментальной проверки задач на новом ПК он записывается на место старого в памяти ЭВМ, и вся последующая работа производится по новой инструкции, соответствующей новому варианту. Таким образом, удастся найти компромисс между необходимостью иметь в работе одну эксплуатационную программу, к которой можно привыкнуть и запомнить приемы работы с ней, и неизбежным процессом постоянного обновления ПК.

Другое важное качество ПК — его рациональная универсальность. Всеобъемлющая универсальность вряд ли достижима хотя бы потому, что одно знакомство со всеми режимами работы универсального ПК отнимало бы больше времени, чем само решение задач. Должно быть разумное сочетание универсальности и специализированности. Нецелесообразно создавать ПК, которые могли бы решать самые разнообразные задачи. В то же время излишняя специализация затрудняет изучение задач физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. С помощью одного ПК удобно решать сразу несколько классов задач. По крайней мере, совершенно неразумно создавать программы расчета химических равновесий отдельно для мультисистем с участием водного раствора электролитов и минералов. Программа должна рассчитывать равновесия в мультисистемах с одновременным присутствием водного раствора электролита, твердых минеральных растворов и газовой смеси. Дальнейшее расширение круга решаемых задач достигается не путем подготовки ПК под все классы физико-химических задач, а путем создания нескольких его версий. Каждая версия приспособлена к наиболее типичным классам задач физико-химического моделирования.

Модульность ПК упрощает работу по его совершенствованию и созданию новых версий. Принципиальная схема основных модулей ПК показана на рис. 16. Центральным модулем является программный блок из трех процедур: «Наискорейший спуск», «Вайт» и «Селектор». С помощью этого модуля производится минимизация функции свободной энергии гетерогенных мультисистем с одновременным участием водного раствора электролита, твердых минеральных растворов и газовой смеси. В модуль расчета коэффициентов летучести и активности включены процедуры «Дебай» и «Фугаз» [Карпов и др., 1976; Флюидный режим..., 1977]. Процедура «Дебай» позволяет рассчитывать коэффициенты активности зависимых компонентов водного раствора, а процедура «Фугаз» — коэффициенты летучести газов. Разрабатывается также процедура расчета коэффициентов активности зависимых компонентов (минералов) и твердых минеральных растворов. Изучение необратимой эволюции мультисистем на основе принципа частичного равновесия осуществляется с помощью специального модуля (см. § 11 гл. I).

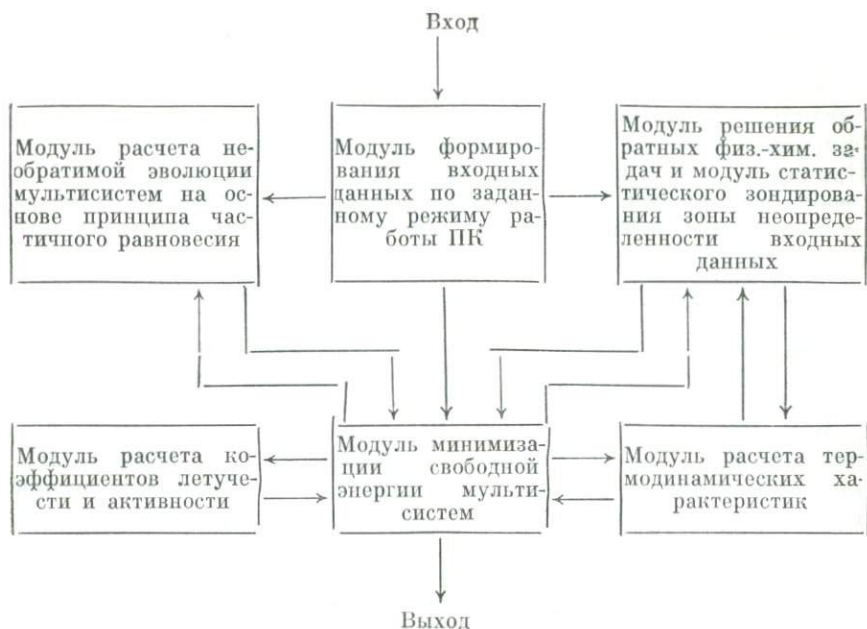


Рис. 16. Принципиальная схема универсального эволюционного программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6».

Во многих петрологических задачах приходится изучать физико-химические модели в заданной области температур и давлений с определенным шагом по этим двум параметрам. Входные данные здесь представлены векторными термодинамическими характеристиками минералов и газовых компонентов. Модуль расчета термодинамических характеристик позволяет вычислить функции g_i веществ мультисистемы в любой точке PT изучаемой области. Достаточно указать верхние и нижние границы T и P и интервалы скарирования. Этот же модуль может использоваться и как табулятор функций g_i в заданной области температур и давлений.

Обратные физико-химические задачи решаются с помощью большого программного модуля, оформленного в виде автономной версии ПК. Этот модуль помимо решения обратных физико-химических задач позволяет исследовать влияние неопределенности исходной информации на результаты расчета методами статистического или равномерного [Белов и др., 1973] зондирования. Наконец, независимо от версии ПК все входные данные проходят через модуль формирования входных данных, в котором производится их организация и перераспределение согласно предписанному режиму работы ПК.

Необходимый уровень сервисности ПК обеспечивается гибкой системой режимов его работы в зависимости от конкретного

вида физико-химической модели. Предусмотрены самые разнообразные режимы расчета серии задач в зависимости от порядка выбора векторов общего состава мультисистемы, температуры и давления. Специальное внимание уделено системе выдачи результатов расчета на печать в обозримом и наглядном виде. Причем в зависимости от конкретных целей расчета ПК обеспечен различными вариантами выдачи результатов расчета: от самых необходимых данных (минимальная печать) до полной выдачи расчетов по каждой итерации.

Пятилетняя эксплуатация программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6» показала его высокую эффективность при изучении физико-химических моделей природного минералообразования различного класса [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, Киселев, Летников, 1976; Флюидный режим..., 1977; Диман, 1977; Кашик, Карпов, 1977; Пампура и др., 1976; Kashik, Karпов, 1977; Pamпура e. a., 1976]. Первый вариант ПК для ЭВМ БЭСМ-4 принят в Государственный фонд алгоритмов и программ под номером П001353 [Казьмин и др., 1975].

Подробное описание программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6» с детальной характеристикой его модулей и изложением методики проведения физико-химического моделирования с необходимыми комментариями и иллюстративными примерами — тема специальной работы, которую автор предполагает опубликовать совместно с Л. А. Казьминным и Г. И. Лашкевич.

В заключение отметим следующее. Изучение сложных физико-химических моделей с помощью ПК — непростое дело. **Постановка** задачи физико-химического моделирования требует глубокого содержательного анализа геохимических и петрологических предпосылок. ЭВМ — мощный инструмент научных исследований, но его мощь проявляется лишь при соответствующей квалификации пользователя. Это, конечно, прописная истина. Хотелось бы подчеркнуть одну особенность программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6», коль скоро речь идет о широком внедрении развиваемого нами подхода в практику физико-химических исследований в геохимии и петрологии. Эта особенность состоит в том, что самостоятельная работа с ПК существенно облегчает понимание многих теоретических деталей физико-химического моделирования. До тех пор, пока не будут устранены большие и малые ошибки в постановке моделей и в ее исходных данных, «пробиться» с помощью ПК к печати численных результатов весьма затруднительно. Защита ПК от ошибок в постановке задач и ошибок во входной информации специально была предусмотрена как на этапе его проектирования, так и на этапе программного оформления. Поэтому неизбежное устранение ошибок заставляет новичка быть внимательным к тем теоретическим положениям, без которых невозможно уяснить смысл и значение допущенных промахов. Очень быстро ПК приучает точно ставить вопросы, на которые желательно получить ответы путем изучения физико-химической модели.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

§ 1. Геохимические приложения физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ

Развиваемый нами подход к задачам физико-химического моделирования на ЭВМ как задачам математического программирования приложим ко всем областям физикохимии природного минералообразования там, где применение физико-химического моделирования может быть обеспечено необходимым минимумом исходной термодинамической информации. Его ни в коей мере не следует рассматривать как частный метод, используемый в какой-либо узкой области геохимии и петрологии. Постановка задач физико-химического моделирования в терминах и понятиях математического программирования имеет в определенном смысле универсальное значение настолько, насколько универсален сам физико-химический подход к изучению процессов, происходящих в геологических объектах.

Качественно новый уровень тех задач, которые могут быть поставлены и решены с помощью физико-химического моделирования на ЭВМ, открывает широкую перспективу его применения и в других областях приложения физикохимии. Большой теоретический и практический интерес имеет численное решение подобных задач в аналитической химии, химической технологии органических и неорганических веществ, в промышленных установках, связанных с регулировкой водно-солевых балансов, в ирригационных системах, в геотермике, в металлургии, энергетике, в разработке научных основ добычи полезных ископаемых методом подземного выщелачивания, в экологии и других отраслях человеческой деятельности. Опережающая разработка в геохимии методов численного изучения определенного класса физико-химических моделей объясняется самой спецификой природных процессов минералообразования, требующих для адекватного отображения постановки именно таких моделей. Геохимия не только применяет физикохимию, но и обогащает ее новыми идеями. Это вполне объяснимо. Развитие физикохимии как науки всегда было связано с теми практическими задачами и проблемами, которые неизбежно выдвигают новые области ее приложения.

Естественно, что выбор научной цели исследований, предварительный эмпирический анализ и постановка самой задачи, четкая и ясная формулировка тех вопросов, на которые могут быть получены ответы, учет ограничений, связанных с недостатком и неопределенностью исходной термодинамической информации, выделение главных и второстепенных факторов, контролирующих исследуемый процесс, глубокое понимание геологического содержания и значимости физико-химической модели — эти и другие малые и большие проблемы относятся к непосредственной компетенции геохимика или петролога. Не существует и не будет существовать общих рецептов их решения.

Практическая работа с физико-химическими моделями, конечно, способствует накоплению ценного опыта, развивает технику постановки задач и повышает качество анализа их решения. В диалоговой системе человек — ЭВМ компьютер выступает не только в роли исполнителя воли человека, он — и это очень важно — выполняет функции обучения. Машина идентифицирует ошибки в постановке и в исходных данных, а человек принимает соответствующие действия к их исполнению, строит новые варианты модели и предлагает их ЭВМ. И все же при прочих равных условиях эффективность физико-химического моделирования на ЭВМ в первую очередь зависит от творческих потенций исследователя, от его умения ставить такие вопросы, ответы на которые увеличивают наши прежние знания о природе вещей и явлений.

Но если поставленная задача физико-химического моделирования достаточно адекватно с точки зрения целей исследования отражает природный процесс, если контролирующие факторы выбраны правильно, а исходные термодинамические данные вполне надежны, то разработанный нами подход позволяет получить новую информацию о структуре изучаемых процессов и предсказать их развитие в зависимости от изменения контролируемых параметров. *Причем эти результаты невозможно получить другими, применявшимися до сих пор методами физико-химических исследований.* Последнее является безусловным, решающим преимуществом физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Логика развития любой науки такова, что если в какой-либо области исследований появляется реально осуществимая возможность извлечения дополнительной информации только в результате перехода на новую технологию переработки накопленного фонда эмпирических данных, возможность, непосильная другим, ранее применявшимся методам, то эта возможность будет рано или поздно исчерпана до конца.

С самого начала было ясно, что предлагаемый нами подход не может претендовать на слишком быстрое признание и распространение. Следовало считаться с теми трудностями, которые

связаны с определенным периодом адаптации исследователей-геохимиков к новой незнакомой форме математического описания физико-химических моделей природного минералообразования. Необходимо было предвидеть то препятствие, которое неизбежно возникает перед геохимиками, когда речь пойдет о создании надежного эксплуатационного программного обеспечения. А это действительно сложная проблема, требующая для своего решения редкого еще пока совмещения в одном лице специальных знаний в геологии, геохимии, физикохимии и вычислительной математике. Отнюдь не второстепенную роль играют и чисто «человеческие» факторы, такие как, например, элементарные соображения престижности, нежелание проявить заинтересованность в вопросе, который требует определенных усилий для его понимания. Вместе с тем ясно, что признание и объективная оценка эффективности физико-химического моделирования на ЭВМ — вопрос только времени. Можно с полным основанием сказать, что мы не ошиблись в своих предвидениях. К настоящему времени физико-химическое моделирование на ЭВМ методами математического программирования использовано автором и другими исследователями в решении разнообразных задач геохимии и петрологии. Подробная характеристика этих задач не является целью настоящей работы. Отметим только наиболее интересные приложения.

Произведена оценка вероятных пределов температуры, общего давления и парциального давления воды и углекислоты мамского метаморфического комплекса [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, Киселев, Летников, 1976]. Совместно с А. И. Киселевым изучена физико-химическая модель флюидного режима верхней мантии в гетерогенной мультисистеме пиролитового и базальтового исходного состава с различными соотношениями углерода и водорода в газовой фазе [Флюидный режим..., 1977].

Физико-химическое моделирование природных мультисистем с неравным давлением позволило установить направление перераспределения петрогенных компонентов при образовании кварцево-полевошпатовых и кварцево-мусковито-полевошпатовых пегматитовых обособлений в метаморфических породах [Карпов и др., 1973]. К этому же классу задач относятся расчеты перераспределения в полне подвижных компонентов K_2O и H_2O в мегасистеме $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - K_2O - H_2O$ [Карпов, Дорогокупец, Петров, 1976; Карпов и др., 1976; § 10 гл. I наст. монографии].

Физико-химическая эволюция природных хлоридно-натриевых гидротермальных систем на примере Паужетского месторождения термальных вод изучена В. Д. Пампурой совместно с автором и Л. А. Казьминным [Пампура и др., 1975, 1976; Пампура, 1977; Pampura e. a., 1976].

С методической точки зрения весьма показательным является изучение физико-химической модели в мультисистеме, отвечающей породам гранитового, гранодиоритового и базальтового состава и открытой по Д. С. Коржинскому относительно вполне подвижных компонентов — углероду, кислороду и водороду при $T = 475 \pm 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 90 \pm 150$ атм и составе резервуара, %: CO_2 — 97, N_2 — 2, H_2O — 1, O_2 — 0,01, т. е. условия венерианской атмосферы. В этой модели впервые было использовано статистическое зондирование зоны неопределенности входных данных с целью установления влияния ошибок термодинамических характеристик минералов на зону неопределенности оптимальных решений задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача математического программирования [Карпов и др., 1971, 1976].

В серии работ рассмотрены вопросы формирования метасоматической зональности в корах выветривания [Карпов и др., 1971; Карпов и др., 1973; Карпов, Казьмин и др., 1974; Карпов и др., 1974; Кашик, Карпов, 1976—1978; Kashik, Karpov, 1974, 1977]. В этих работах показаны те новые возможности, которые дает применение разработанного нами алгоритма физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на ЭВМ (см. § 11 гл. I) при изучении выветривания. Физико-химическому обоснованию метасоматической природы зональности в корах выветривания посвящена специальная книга [Кашик, Карпов, 1978]. Выведенные нами необходимые и достаточные условия равновесия в гетерогенной мультисистеме (гл. I, § 5) позволили обнаружить принципиальную методическую ошибку, допускаемую рядом исследователей при расчете термодинамических минералов по данным растворимости [Карпов, Казьмин, Кашик, 1974].

Широкое применение физико-химическое моделирование получило в лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры СО АН СССР. Под руководством доктора геолого-минералогических наук Ф. А. Летникова здесь осуществляется большая научная программа исследований по изучению флюидного режима земной коры и верхней мантии с помощью высокотемпературной хроматографии. Использование непосредственных аналитических данных по валовому составу газовой компоненты в горных породах и минералах существенно повышает точность физико-химического моделирования условий равновесия в гетерогенных мультисистемах, позволяя оценить то влияние, которое оказывают на устойчивость минералов колебания флюидного режима глубинного парагенезиса [Флюидный режим..., 1977].

Е. Н. Димап (1977) использовал физико-химическое моделирование с целью количественной проверки гипотезы о химическом переносе и отложении золота в зоне окисления кварцево-золоторудных месторождений. В. М. Яновский и Г. И. Менакер

(1975) изучили физико-химические условия образования индикаторных минеральных парагенезисов гранитоидов Забайкалья.

В настоящее время в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР проводятся исследования процессов минералообразования, сопутствующих промышленной технологии извлечения металлов подземным выщелачиванием. В. А. Копейкиным (г. Ухта, Коми АССР) осуществляется научная программа по изучению физико-химических условий образования бокситовых месторождений Северного Урала. Начаты работы по внедрению методов физико-химического моделирования в неорганической химии (Иркутский государственный университет им. А. А. Жданова) и в металлургии (Иркутский филиал ВАМИ).

В целом, несмотря на известные организационные и технические трудности в овладении новым подходом, связанные главным образом с тем, что эксплуатационное программное обеспечение существует только в Иркутском научном центре, в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР (лаборатория физико-химического моделирования), физико-химическое моделирование на ЭВМ методами математического программирования завоевывает все новых сторонников и приверженцев, а область его приложения непрерывно расширяется. Так и должно быть. Расширение географии и сферы приложения физико-химического моделирования на ЭВМ еще в большей степени будет способствовать его дальнейшему распространению в геологии, геохимии и других областях приложения физикохимии.

В качестве примера геохимического приложения рассмотрим физико-химические модели метасоматических процессов формирования зональности в коре выветривания. Выбирая этот пример, мы руководствовались следующими соображениями.

Во-первых, физико-химические модели образования зональности в корях выветривания служат яркой и очень наглядной иллюстрацией тех возможностей, которые открывает применение физико-химического моделирования на ЭВМ в изучении процессов природного минералообразования и которые недоступны используемым до сих пор в геохимии методам физико-химических исследований. С методической точки зрения очень важно, чтобы в одном геохимическом примере в концентрированном виде были использованы основные результаты наших теоретических разработок — постановки качественно новых задач физико-химического моделирования и, что не менее важно, продемонстрировать их численную реализацию с помощью программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6».

Физико-химические модели образования метасоматической зональности в корях выветривания отвечают этим требованиям в полной мере. Прежде всего, расчеты химического равновесия осуществляются в гетерогенных мультисистемах с одновременным участием водного раствора электролита, твердых минераль-

ных фаз-растворов и однокомпонентных фаз, а также газовой смеси. Используются модели как закрытых, так и открытых по Д. С. Коржинскому мультисистем. Процесс выветривания, как известно, является неравновесным, и здесь применяется наш алгоритм расчета необратимой эволюции геохимических мультисистем на основе принципа частичного равновесия. Рассматриваемые модели не относятся к простым. Число фаз в исходном списке превышает два десятка, число зависимых компонентов равно сотне, а размерность вектора независимых компонентов — четырнадцать. Важно также, что входные термодинамические данные вполне надежны и проверены методически независимыми расчетами других авторов.

Во-вторых, наши исследования в области физикохимии необратимых процессов формирования метасоматической зональности в гипергенном минералообразовании получили наиболее авторитетную и полную апробацию в центральной и международной научной печати, а также на всесоюзных и международных совещаниях и симпозиумах. Существенно, что зональность в гипергенных процессах минералообразования, независимо от нас, изучалась рядом зарубежных ученых с помощью алгоритма Г. Хельгесона [Helgeson e. a., 1969; Fritz, Tardy, 1974; Fouillac e. a., 1977].

В-третьих, выбранный нами пример представляет значительный интерес с геохимической точки зрения. Установление зависимости процессов формирования метасоматической зональности в корах выветривания от изменения парциального давления углекислоты, окислительно-восстановительных условий и режима протекания процесса в закрытых и открытых по Д. С. Коржинскому мультисистемах имеет принципиальное теоретическое и практическое значение. По существу, от решения этих вопросов во многом зависит и решение проблемы генезиса бокситовых месторождений в различные эпохи геологической истории Земли. И надо определенно сказать, что наибольший вес в обсуждении генезиса бокситов будут иметь аргументы на уровне строгих положений физико-химии природного минералообразования.

Материалом к этой части работы послужили наши совместные исследования и публикации с С. А. Кашиком. Автору принадлежит идея анализа зависимости зональности кор выветривания путем построения диаграмм полей устойчивости новообразованных минералов в системе координат — $\lg P_{\text{CO}_2}$ и $-\lg v$, а также постановка задач с целью изучения влияния на необратимую эволюцию мультисистемы окислительно-восстановительного потенциала и режима протекания процесса в закрытых и открытых условиях. Нами выполнено большинство всех расчетов с помощью программного комплекса «Селектор — БЭСМ-6».

§ 2. Зональность кор выветривания — метасоматическая зональность инфильтрационного типа

Выветривание — один из наиболее сложных физико-химических процессов, приводящих к разнообразным структурно-вещественным преобразованиям горных пород и минералов на земной поверхности. Несмотря на обилие исследований в этой области, существует много неясностей относительно формирования минеральной зональности в коре выветривания. Прежде всего, имеются в виду причины возникновения различных по минеральному составу горизонтов элювия и пространственно-хронологическая последовательность их развития. Это, по-видимому, обусловлено неполнотой знаний и химических, и термодинамических явлений, лежащих в основе гипергенных процессов.

Одним из первых тезисов о минеральной зональности как неотъемлемой и специфической черте элювиальных образований выдвинул И. И. Гинзбург (1963). Он подчеркнул, что теоретически любая остаточная кора выветривания должна иметь зональное строение, поскольку исходные растворы с кислой реакцией, просачиваясь вниз, постепенно переходят в щелочные и в конце концов достигают величины рН, равновесной с рН неизменной породы, т. е. сверху вниз, в направлении инфильтрации вод, ослабевают процессы разложения. Следовательно, развитие элювиального профиля происходит с поверхности на глубину в результате эволюции химического состава просачивающихся через породы растворов, а выветривание представляет собой единый цикл минеральных трансформаций, которые совершаются по мере проникновения инфильтрата в более глубокие горизонты. Таким образом, если проследить миграцию водных растворов, то отчетливо видно, несколько более раннее формирование верхних горизонтов элювия по сравнению с нижними, хотя практически все зоны профиля выветривания образуются одновременно.

К сожалению, И. И. Гинзбург не развил и не конкретизировал намеченные фрагменты физико-химической теории минеральной зональности. Это привело к тому, что многие высказанные им положения стали трактоваться произвольно, а основная мысль о нисходящем развитии профиля коры выветривания получила даже диаметрально противоположное истолкование. Последнему также в немалой степени способствовала и широко известная схема геохимических изменений в коре выветривания, в которой единый процесс гипергенного преобразования пород И. И. Гинзбург (1963) расчленил на фазы и рассматривал его как результат последовательного проявления гидратации, выщелачивания и гидролиза.

Вследствие этого гидратацию стали принимать за начальную стадию выветривания, а так как при гидратации происходят

наиболее слабые структурно-вещественные преобразования минералов, то гидрослюды, гидрохлориты, серициты и монтмориллониты причисляли к первым продуктам гипергенного преобразования. Относительный возраст зон в коре выветривания стали исчислять по аналогии с разрезами осадочных толщ: внизу — первые продукты элювиального процесса, выше — последующие. Возник своего рода постулат о развитии каждой вышележащей минеральной зоны за счет нижележащей [Разумова, 1967]. Чтобы проверить, насколько реализуется в природе механизм «восходящего» развития гипергенного профиля, обратимся к материалам исследований современных кор выветривания.

По данным И. И. Гинзбурга, Г. Э. Наджаковой и А. П. Никитиной (1962), детально изучавших продукты выветривания на базальтах, биотитовых гнейсах и кварц-серицитовых сланцах Бразилии, разрезы элювия характеризуются следующими основными особенностями. На базальтах района Кампу-Гранди несмещенная кора выветривания мощностью около 0,75 м отчетливо подразделяется на четыре зоны: слабо измененного базальта; хлоритизированного и галлуазитированного базальта; базальта, полностью замещенного гиббситом, метагаллуазитом, оксидами и гидроокислами железа; пизолитовых образований. При этом во всех зонах сохраняется первичная структура породы. Близкий по строению, но более мощный резерв формируется на биотитовых сланцах. Здесь также выделяются четыре зоны (разрез 30 вблизи Рио-де-Жанейро).

Уже в начале образования элювия, когда в результате воздействия поверхностных процессов формируется очень небольшой по мощности слой выветрелого материала, гипергенный профиль отчетливо дифференцируется на минеральные зоны, т. е. является миниатюрным аналогом многометровых кор выветривания. Маловероятно, что такие маломощные коры выветривания, образовавшиеся в столь короткий срок, развивались по схеме: каждая вышележащая зона за счет нижележащей. Здесь дело не только в незначительной мощности всего профиля выветривания и его отдельных минеральных зон, но и в законченности самого преобразования исходных пород. Если исходить из традиционных представлений о последовательности формирования продуктов элювиальной переработки первичного алюмосиликатного субстрата, то в данном случае следует полагать, что выветривание прошло до конца, до образования конечных минералов (гиббсита). Вряд ли можно утверждать, что эфемерные коры выветривания Бразилии прекратили формирование, но в таком случае объяснить дальнейшее разрастание зон гипергенного профиля с помощью механизма «восходящего» развития чрезвычайно трудно.

Концепция о конечных, «зрелых» продуктах выветривания, которыми по традиции считаются гидроокислы алюминия, часто не подтверждаются прямыми полевыми наблюдениями. Суще-

ствуют многочисленные факты образования гиббсита на ранних стадиях элювиального процесса. По-видимому, первым на непосредственный переход первичных пород в минералы свободного глинозема указал Дж. Б. Гаррисон [Harrison, 1933]. Впоследствии такие факты умножились. Гиббсит был обнаружен в слабо измененных алюмосиликатных породах различных типов — от кислых до основных [Лисицына, 1962, 1966; Лисицына, Богданов, 1968; Герасимов, Ромашкевич, 1964; Броневой и др., 1971], причем не только в условиях влажных тропиков и субтропиков, но и в зонах умеренного и даже холодного климата. В одной из своих работ В. М. Гольдшmidt [Goldschmidt, 1928] отмечал присутствие свободного глинозема в продуктах выветривания норвежских лабрадоритов и даже пришел к выводу, что латериты могут формироваться в полуарктических условиях. Аналогичные наблюдения современной гиббситизации нефелиновых сиенитов в Заполярье проведены С. И. Бенеславским (1974). О современных процессах бокситообразования в Сибири сообщил Р. Я. Скляр (1972). Образование гиббсита зафиксировано в трещиноватых зонах верхнепротерозойских кристаллических сланцев на побережье оз. Байкал [Мазилов и др., 1975].

Мы полагаем, что процессы химического преобразования пород в поверхностных условиях приближаются к инфильтрационному метасоматозу, к тому из его типов, который Д. С. Коржинский (1969) называет растворением минералов с замещением, а Г. Л. Пospelов (1973) — «канализующим деструктивным замещением». При этом замещение одних минералов другими происходит так, что новая фаза немедленно занимает место старой, и порода в течение всего процесса сохраняет твердое состояние.

Рассмотрим главные специфические черты, позволяющие причислить выветривание к гипергенному инфильтрационному метасоматозу. Одним из важнейших свойств метасоматических процессов является широкое развитие псевдоморфизма. Это не менее характерно и для выветривания. В корах выветривания нередко наблюдается, например, своего рода тотальная гиббситизация или каолинитизация, когда замещаются не только содержащие алюминий минералы, но и ряд других, свободных от него природных соединений, включая кварц. Такой тип аллитизации, в частности, рассмотрен в работе В. П. Петрова (1962), где описано разрастание гиббсита независимо от первоначальных границ минералов, замещающего не только плагиоклазы, но и основную массу породы. Детальное описание псевдоморфной каолинитизации кристаллических пород как следствие метасоматического процесса выполнено Ю. А. Русько (1977). Интересное обобщение по латеритным корам выветривания в современной тропической зоне с позиций метасоматоза сделал В. А. Броневой (1975).

Выветривание, как и метасоматические процессы, не исключает присутствия реликтов первичных пород и минералов в

продуктах изменения, т. е. метасоматиты не обязательно нацело трансформированы. По терминологии Г. Л. Поспелова (1973), продукты выветривания ближе всего стоят к так называемым реликтоносным миксометасоматитам, которые в основном сложены метасоматическими новообразованиями с реликтами исходной породы, чаще всего в виде не полностью замещенных минералов.

Другой немаловажной особенностью метасоматоза и выветривания является переход твердое — твердое. В результате этого гипергенные образования наследуют структуру и текстуру материнских пород, а объем их существенно не изменяется. Д. С. Коржинский указывает: «...Изотермический метасоматоз не может протекать посредством постепенного изменения химического и количественного минерального состава в замещаемой породе... Поэтому инфильтрационное изотермическое замещение должно выражаться в основном в образовании резких фронтов замещения одних минералов другими» (1969, с. 21). Это типично для большей части профилей выветривания.

Следующей характеристикой инфильтрационного метасоматоза и выветривания является ограниченная переменность состава минералов в пределах отдельных зон. Еще одна конвергентная черта выветривания и метасоматоза — постепенное уменьшение числа сосуществующих минералов с тенденцией к мономинеральности тыловых зон метасоматической колонки.

Выветривание, как и всякий метасоматический процесс, в целом необратимо и неравновесно. Вместе с тем оно не исключает некоторых равновесных соотношений. В настоящее время четко установлено, что при выветривании алюмосиликатов ведущий процесс — растворение. Когда в целом неравновесная мультисистема находится в равновесии, по крайней мере, в отношении ведущей координаты процесса, такое состояние называется частичным равновесием (см. § 11, гл. I). Например, мультисистема, содержащая твердую фазу и раствор, с которым эта фаза несовместима и в котором начинает растворяться, в целом неравновесна. Тем не менее в результате реакции твердой фазы с раствором может возникнуть новообразный, вторичный продукт, совместимый с раствором, но неравновесный по отношению к исходной твердой фазе. Несмотря на установившееся равновесие между вторичными продуктами и раствором, первичная продолжает реагировать с жидкой фазой и процесс продолжается. Впоследствии новообразованная фаза разрушается в результате дальнейшего протекания реакций или в системе устанавливается полное равновесие. На пути к полному равновесию мультисистема проходит последовательно через ряд состояний частичного равновесия.

Таким образом, как уже указывалось в § 11 гл. I, в основе принципа частичного равновесия лежит четкое разграничение, с одной стороны, равновесия водного раствора с его компонентами и минералами, выпадающими из него, с другой — равнове-

сия раствора и выпадающих из него минералов с замещаемой породой. В отличие от принципа локального равновесия Д. С. Коржинского концепция частичного равновесия ограничивается системой водный раствор — компоненты водного раствора — новообразованные минералы. Это открывает дополнительные возможности изучения необратимых процессов на основе приложения обычной равновесной термодинамики.

Проведенным нами совместно с С. А. Кашиком и Л. А. Казьминим физико-химическим моделированием необратимых процессов выветривания [Карпов и др., 1971; Карпов, Казьмин, Кашик, 1973; Карпов, Кашик, Казьмин, 1974; Карпов, Казьмин и др., 1974; Кашик, Карпов, 1976—1978; Kashik, Karпов, 1974, 1977] установлено, что взаимодействие чистой дождевой воды с породами различного состава (от кислых до ультраосновных) приводит к образованию метасоматических колонок инфильтрационного типа. В качестве примера на рис. 10 изображена метасоматическая колонка, развивающаяся по дунитам. Теоретическая зональность в этих работах есть прямое следствие начальных условий изучаемых моделей: температуры (25°C), общего давления (1 атм), состава породы и принятых соотношений скоростей растворения минералов в замещаемом субстрате. Предполагалось строгое выполнение принципа частичного равновесия. То, что эти естественные исходные предпосылки затем «самопроизвольно» приводят к метасоматической зональности, адекватной наблюдаемой в природе, весьма знаменательно. Совершенно независимо, только на основе физико-химической теории природных процессов минералообразования, подтверждается представление об инфильтрационно-метасоматическом механизме формирования зональности в корах выветривания. В физико-химических моделях обнаруживаются наиболее характерные особенности инфильтрационного метасоматоза, установленные Д. С. Коржинским (1969). Резкость фронтов замещения, ограниченная переменность состава минералов в пределах одной зоны, уменьшение числа сосуществующих минералов в зонах от фронтальной к тыловой с тенденцией к образованию мономинеральной зоны там, где водный раствор вступает во взаимодействие с породой. Отсюда следует принципиальный вывод. Несмотря на многочисленные и практически очень существенные вариации в конкретных моделях, развитие процессов гипергенного минералообразования в корах выветривания идет по вполне определенному направлению.

Функциональная система взаимодействия дождевой воды с горными породами стремится к формированию метасоматической зональности инфильтрационно-метасоматического типа. С точки зрения феноменологической термодинамики выветривание дает энергетически наиболее выгодные продукты метасоматического замещения. Их разнообразие жестко ограничено небольшим числом тех минералов, которые минимизируют свободную энер-

тию мультисистемы дождевая вода — горные породы на всем ее пути к конечному равновесному состоянию.

Но важность этих результатов не только в том, что они позволяют найти наиболее аргументированное физико-химическое обоснование известным эмпирическим данным. Впервые продемонстрирована реальная возможность количественного изучения зональности в корах выветривания с помощью ЭВМ на физико-химических моделях, с недоступной ранее полнотой и детальностью имитирующих реальные процессы гипергенного минералообразования. Изучая реакцию физико-химических моделей на воздействие различных внешних и внутренних факторов состояния мультисистемы и задавая различные сценарии ее необратимой эволюции, можно с большой надежностью предвидеть направление развития процессов гипергенного минералообразования и в конкретных природных объектах.

Однако такой подход позволяет ответить и на принципиальные вопросы бокситообразования в корах выветривания, имеющих общегеохимическое значение. К ним, в частности, относится вопрос о роли парциального давления углекислоты, окислительно-восстановительного потенциала и режима протекания процесса в закрытых и открытых по Д. С. Коржинскому мультисистемах на формирование основных типов метасоматических колонок в зональных корах выветривания.

§ 3. Влияние парциального давления углекислоты, окислительно-восстановительного потенциала и режима протекания процесса в закрытых и открытых (по Д. С. Коржинскому) условиях на метасоматическую зональность в коре выветривания

Сформулируем вопросы, ради которых поставлена настоящая задача физико-химического моделирования. Это необходимо сделать потому, что модельный подход к изучению природных процессов минералообразования требует прежде всего четкой и ясной формулировки тех вопросов, ответы на которые или хотя бы поиск ответов позволяет пополнить или уточнить наши знания о геологических объектах и явлениях.

1. Как влияет изменение парциального давления углекислоты на минеральный состав и последовательность отдельных зон метасоматической колонки латеритных кор выветривания, когда замещаемый субстрат представлен породами среднего состава — гранитоидами?

2. Какие принципиальные различия существуют в строении метасоматической зональности, обусловленные воздействием дождевой воды, равновесной с кислородной и бескислородной атмосферой?

3. Связана ли траектория необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит с режимом протекания в закрытых и открытых (по Д. С. Коржинскому) условиях?

Естественно, что ответы могут быть получены лишь в рамках тех ограничений, которые накладываются начальными и входными условиями рассматриваемой физико-химической модели. Поэтому приведем необходимые сведения об исходных данных и условиях нашей задачи.

Потенциальный список фаз мультисистемы, возможных в равновесном состоянии, включает основные породообразующие минералы латеритных кор выветривания. Это гиббсит (диаспор, бемит), каолинит, смешанослойные силикаты в виде одной фазы-раствора, состоящей из 15 зависимых компонентов — миналов, смешение которых в различных пропорциях дает всевозможные типы монтмориллонитов и хлоритов, карбонаты в виде твердого минерального раствора кальцита, сидерита и магнезита, аморфный кремнезем, гетит, гематит, магнетит, пирит, пирротин, сера, графит, калиевый полевой шпат, альбит, алунит, ярозит, водный раствор и газовая смесь из водорода, кислорода, углекислоты, угарного газа, метана, азота, аммиака и сероводорода. Всего двадцать пять фаз, включая вспомогательные и резервные фазы, введение которых облегчает и упрощает проведение расчетов на программном комплексе «Селектор — БЭСМ-6» по одной и той же колоде перфокарт сразу многих, значительно различающихся между собой задач. Переход от одной задачи к другой сводится только к замене некоторых вспомогательных и резервных фаз, представленных в колоде отдельными перфокартами.

Отметим, что равновесный состав твердых фаз-растворов — смешанослойных силикатов и карбонатов — заранее неизвестен. Он получается в результате решения задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача математического программирования. Исходные термодинамические данные зависимых компонентов и фаз изучаемой мультисистемы — изобарно-изотермические потенциалы образования из простых веществ — взяты из справочников [Наумов и др., 1971; Мельник, 1972; Robie, Waldbaum, 1968]. $\Delta G_{f_{298}}^0$ гиббсита, диаспора, каолинита, калиевого полевого шпата и альбита получено согласованием с данными экспериментальной петрологии. $\Delta G_{f_{298}}^0$ миналов в твердом растворе смешанослойных силикатов рассчитаны по эмпирическому уравнению регрессии [Кашик и др., 1978].

Чтобы приблизить теоретическую модель к реальным природным условиям, мы постарались учесть все основные зависимые компоненты водного раствора, появление которых можно ожидать в интересистических водах, взаимодействующих с гранитоидами в окислительных и восстановительных условиях и при различных значениях рН. Кроме того, список зависимых

компонентов водного раствора выбран таким, чтобы он соответствовал и модельному составу морской воды. Общее число зависимых компонентов водного раствора составило 56, включая саму воду. В целом же потенциальный список всех зависимых компонентов мультисистемы насчитывает 100 индивидуальных веществ. Сюда входят зависимые компоненты водного раствора, газовой фазы, твердых минеральных растворов и однокомпонентные твердые фазы. Размерность вектора независимых компонентов вместе с независимым компонентом — электроном равна 14. В качестве независимых компонентов выступают следующие элементы: K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, S, C, Cl, N, O, e^- . Минеральный состав гранодиорита: калиевый полевой шпат, альбит, апортит, флогопит, анцит, диопсид, магнетит, кварц. Относительные скорости растворения этих минералов в воде определены с учетом их содержания в гранодиорите по отношению к калиевому полевому шпату и равны соответственно 1 : 0,4 : 3,6 : 1,5 : 1,5 : : 0,5 : 0,1 : 1,2. Как показали экспериментальные расчеты, вариация скоростей растворения минералов даже в пределах 3—8 раз практически не отражается на конечных результатах. Минеральный состав зон и их последовательность остаются без изменений.

Оценка влияния погрешностей исходных термодинамических данных на точность расчетов сделана путем прогонки серий из 25—30 задач в эталонных точках методом равномерного зондирования зоны неопределенности входных величин.

Равновесие находилось по отношению к стабильным фазам, за исключением аморфного кремнезема. Стабильной фазой среди гидроокисей глинозема был принят гиббсит, хотя в действительности более стабилен диаспор, обычно замещающий гиббсит в процессе длительного старения. Впрочем, с термодинамической точки зрения различие в стабильности гиббсита и диаспора измеряется столь малыми цифрами, что замена гиббсита на диаспор не отражается на поле устойчивости гидроокисей глинозема. Влияние на равновесный состав мультисистемы метастабильных модификаций твердых фаз, появление которых связано с выпадением в осадок высокодисперсных, криптокристаллических и аморфных продуктов, систематически не изучалось. Однако был сделан ряд специальных расчетов с заменой стабильных фаз метастабильными аналогами. Смещение полей устойчивости минералов происходит в тех же или меньших пределах, которые были ранее установлены Ю. П. Мельником (1973).

Следует сказать и о затратах машинного времени. Расчеты осуществлялись программным комплексом «Селектор — БЭСМ-6». Диаграммы на рис. 17 и 18 построены приблизительно по 300 точкам. На расчет химического равновесия в 300 точках потребовалось 9 ч коммерческого машинного времени БЭСМ-6. На различные предварительные, вспомогательные и эксперимен-

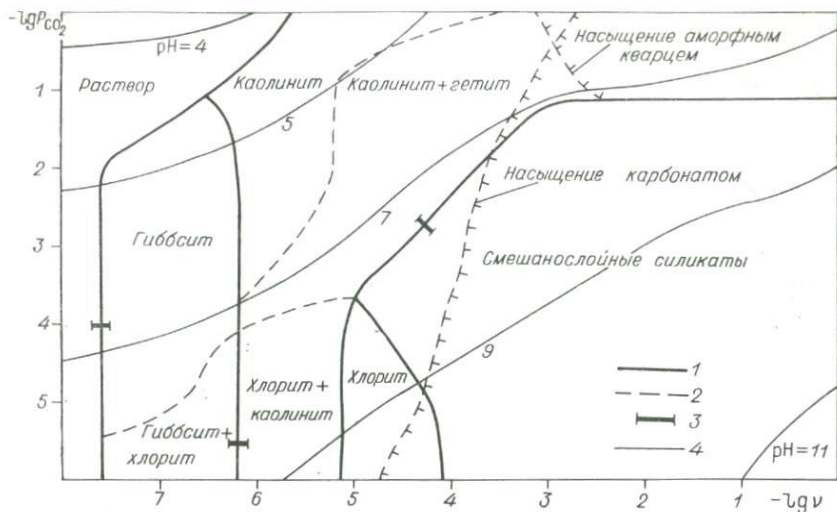


Рис. 17. Поля устойчивости гипергенных минералов, образующихся при взаимодействии дождевой воды, не содержащей свободного кислорода ($E_h = -0,025$ В), с гранодиоритом в координатах $-\lg P_{CO_2}$ и $\lg v$, $T = 25^\circ C$,

$P_{общ} = 1$ атм.

1, 2 — границы устойчивости минералов и минеральных парагенезисов; 3 — интервалы неопределенности границ устойчивости минералов и минеральных парагенезисов, обусловленные погрешностями исходных термодинамических данных; 4 — изолинии pH. В области P_{CO_2} от $10^{-1,5}$ до 10^{-5} атм выпадает высокомагнезиальный кальцит и доломит, более $10^{-1,5}$ атм — анкерит и менее 10^{-5} атм — чистый кальцит. Хлориты имеют магнезиальный состав.

тальные расчеты, а именно построение диаграммы (рис. 19), зондирование в эталонных точках зоны неопределенности входных данных, изучение влияния метастабильности фаз на смещение полей устойчивости минералов, выбор оптимального числа зависимых компонентов в водной фазе, проверка согласованности $\Delta G_{f_{298}}^0$ минералов процедурой «Селектор», анализ зависимости решений от колебаний скоростей растворения минералов гранодиорита, исправление неизбежных ошибок, израсходовано еще около 20 ч. Накопленный опыт построения физико-химических моделей выветривания гранодиорита позволит затем сократить расходы машинного времени на вспомогательные и экспериментальные расчеты в новых задачах. Чем больше опыт изучения физико-химических моделей природного минералообразования, тем проще и эффективнее можно осуществлять дальнейшие исследования.

На рис. 17 и 18 карбонаты представлены твердыми растворами кальцита, магнезита и сидерита. Смешанослойные силикаты имеют состав «среднего» монтмориллонита с тенденцией увеличения железистости при увеличении парциального давления углекислоты и повышении магнезиальности при падении P_{CO_2} .

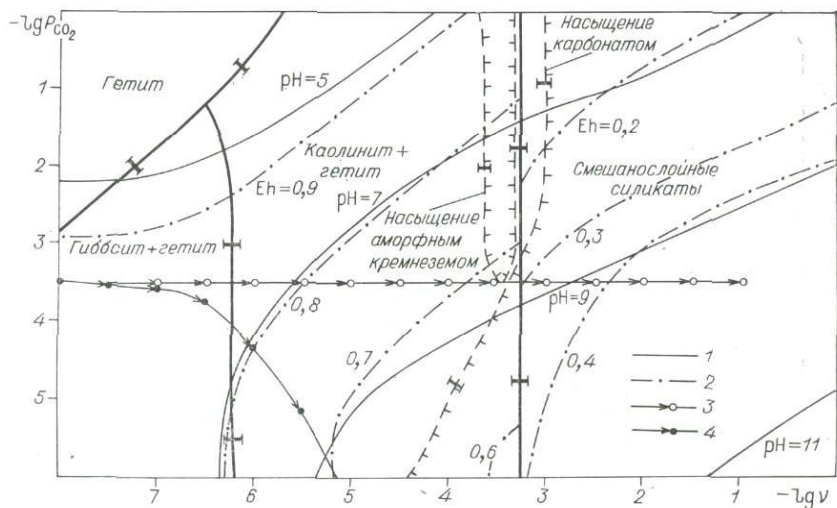


Рис. 18. Поля устойчивости гипергенных минералов, образующихся при взаимодействии дождевой воды, насыщенной атмосферным кислородом, с гранодиоритом в координатах $-\lg P_{CO_2}$ и $-\lg v$. $T=25^\circ C$, $P_{общ} = 1$ атм.

1 — изолинии pH; 2 — изолинии Eh; 3 — траектории необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит, открытой относительно CO_2 ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм) и закрытой относительно других компонентов атмосферы; 4 — траектория необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит, закрытой относительно всех компонентов атмосферы, включая CO_2 . В области P_{CO_2} от $10^{-1,5}$ до $10^{-4,5}$ атм выпадают высокомагнезиальный кальцит и доломит, более $10^{-1,5}$ атм — анкерит и менее $10^{-4,5}$ атм — чистый кальцит.

Представление об изменении газового режима атмосферы на протяжении геологического времени неизбежно влечет за собой ряд геохимических проблем, среди которых одну из ключевых позиций занимает вопрос, связанный с расшифровкой физико-химических условий процессов формирования осадочной оболочки Земли на разных стадиях ее развития. Чрезвычайно важно, например, в теоретическом и практическом отношении реконструировать основные черты и наметить общую направленность эволюции выветривания как первого этапа дифференциации и мобилизации вещества на фоне флуктуаций парциальных давлений атмосферных газов. Немногочисленные попытки, предпринимавшиеся в этом направлении, пока нельзя признать удовлетворительными, так как в большинстве своем они носят умозрительный и взаимопротиворечивый характер [Докембрийские коры..., 1975].

До сих пор по-разному расценивается роль углекислого газа в процессе гипергенного преобразования пород в приповерхностной зоне литосферы. Обычно признавая тот факт, что главным агрессивным компонентом дождевых вод является CO_2 , исследо-

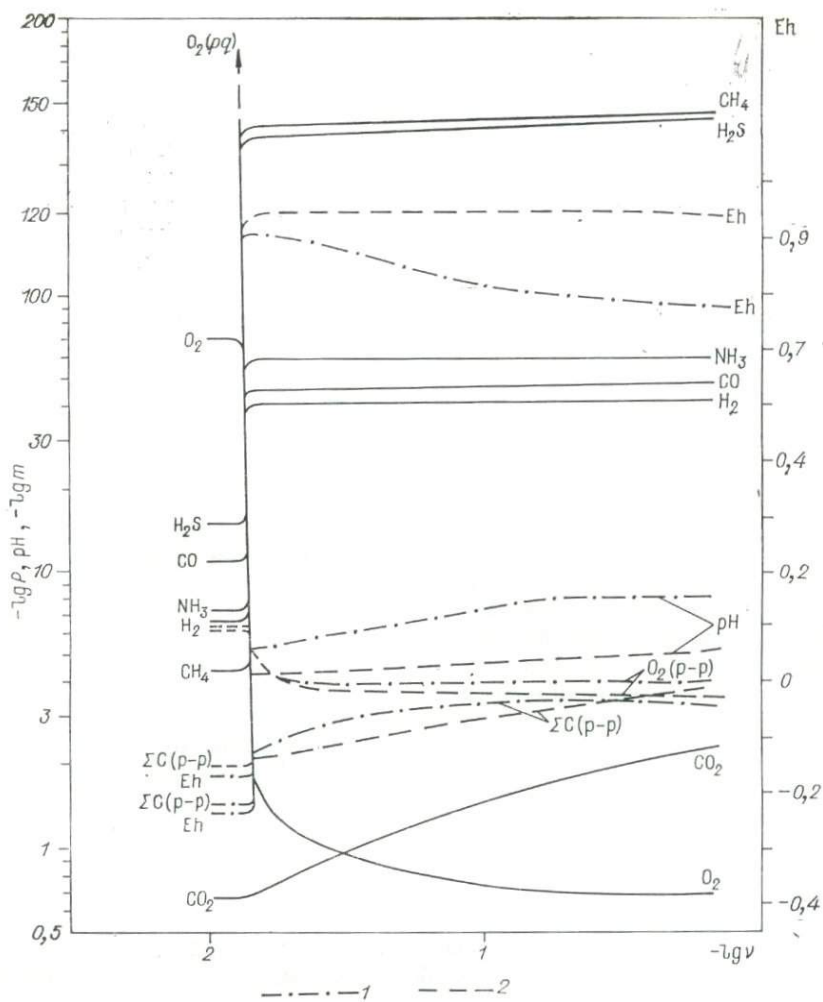


Рис. 19. Эволюция состава атмосферы при «ретроградном» титровании мультисистемы атмосфера — океан — осадки углеродом. Изменение парциальных давлений основных газов, а также значений pH , Eh , $\text{O}_2(p-p)$ и $\Sigma C(p-p)$ в морской (1) и дождевой (2) воде. $T=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}}=1$ атм. $\lg P_{\text{N}_2}$ (э) изменяется незначительно.

ватели часто придерживаются диаметрально противоположных точек зрения относительно влияния углекислого газа на состав продуктов выветривания. Особенно остро эта проблема дискутируется при рассмотрении процессов латерито- и бокситообразования (Аллен, 1959, 1964; Каррел, Старки, 1964; Педро, 1971; Шварцев, 1977; Гаррелс, Маккензи, 1974; Михайлов, 1975, 1977а, б; Казанский, 1976). Одни исследователи считают CO_2

одним из важнейших факторов бокситообразования [Аллен, 1959, 1964; Каррел, Старки, 1964; Педро, 1971], тогда как другие, наоборот, придерживаются мнения, что повышенный режим углекислого газа в атмосфере препятствует формированию минералов свободного глинозема в зоне выветривания и обычно приводит к каолинизации исходных пород [Гаррелс, Маккензи, 1974; Михайлов, 1975; Казанский, 1976]. Таким образом, если полагать, что в докембрии содержание CO_2 в атмосфере было намного выше, чем в современную эпоху [Гаррелс, Маккензи, 1974; Михайлов, 1975; Holland, 1972], то в зависимости от принятой точки зрения следует либо допустить широкое развитие латеритного бокситообразования, либо полностью его исключить.

Трудность количественного определения направленности и масштабов выветривания при различных парциальных давлениях углекислого газа заключается также в том, что пределы колебаний P_{CO_2} в атмосфере на протяжении геологической истории точно не установлены и оцениваются весьма приблизительно.

Оценки возможных значений парциального давления углекислого газа в протерозое — фанерозое зависят от выбора модели глобального круговорота углерода и кислорода в динамической системе атмосфера — океан — литосфера и режимов ее развития под действием управляющих факторов, тесно связанных друг с другом прямыми и обратными связями тектогенеза, вулканизма, интенсивностью жизнедеятельности в биосфере и ее общей массой. Стационарны ли потоки элементов в замкнутой системе верхней оболочки Земли в последние полтора-два миллиарда лет? Или они необратимо направлены в сторону затухания и вырождения? Или имеет место сложное сочетание явлений стационарности и необратимости?

Выбор того или иного режима эволюции верхней оболочки земной коры в протерозое — фанерозое влечет за собой и выбор вполне определенного алгоритма расчета компонентного состава океана и атмосферы на различных этапах их геологической истории. Но независимо от выбора модели оценка парциального давления углекислоты и других газов будет существенно определяться предположением о начальном составе допротерозойских резервуаров: океана, атмосферы и граничащей с ними поверхности литосферы. Эти вопросы настолько сложны, что в большинстве случаев имеет смысл говорить лишь об их постановке, о формулировании принципов, о теоретическом и эмпирическом обосновании геохимических концепций, о выработке методических подходов и первых ориентировочных количественных оценках [Бушинский, 1975; Виноградов, 1967; Гаррелс, 1975; Гаррелс, Маккензи, 1974; Казанский, 1976; Мельник, 1973; Михайлов, 1975, 1977а, б; Ронов, 1976; Сидоренко, 1975; Сидоренко и др., 1973; Ярошевский, 1973]. Нет оснований надеяться на их решение в ближайшем будущем. Тем не менее уже в настоящее время выработаны отправные положения, руководствуясь которыми

можно избежать грубых ошибок в исходных предположениях.

Значительный шаг в развитии учения о глобальной эволюции вещества в системе океан — атмосфера — литосфера был сделан в работах Р. М. Гаррелса, Ф. Маккензи и А. Б. Ронова [Гаррелс, 1975; Гаррелс, Маккензи, 1974; Ронов, 1976]. Им впервые предпринята попытка всестороннего учета сложной динамики обращения элементов. Это стало возможным благодаря привлечению дифференцированных количественных оценок масс элементов и масс основных типов осадочных, вулканогенных и магматических пород по отдельным периодам геологической истории Земли. В работе Р. М. Гаррелса и Ф. Маккензи также впервые использованы простейшие имитационные модели эволюции. Геохимический «сценарий» этих моделей «проигрывался» на ЭВМ. Р. М. Гаррелс, Ф. Маккензи и А. Б. Ронов указывали путь, по которому должно идти изучение проблемы глобальной эволюции вещества в резервуарах верхней оболочки нашей планеты. Это дальнейшее развитие количественных методов расчета баланса элементов в геологической истории и построение имитационных моделей, с большой адекватностью отражающих динамику перераспределения вещества в резервуарах единой системы океан — атмосфера — литосфера. Здесь следует добавить, что основной составной частью любых имитационных моделей должны быть физико-химические модели равновесия в глобальной мультисистеме океан — атмосфера и граничащая с ними и химически взаимодействующая поверхность литосферы. Расчеты равновесия в этой мультисистеме должны осуществляться методами математического программирования. Р. М. Гаррелс (1975) использовал метод расчета химического равновесия отдельных реакций с априори заданными минеральными буферами, что неоправданно усиливает зависимость решений от исходных предположек. Последние были бы совсем излишними, если использовать метод минимизации свободной энергии. Расчет по отдельным реакциям, как у Р. М. Гаррелса, исключает возможность точного определения баланса вещества в резервуарах, а «навязывание» буферных минеральных смесей не совсем корректно в термодинамическом смысле. Равновесный состав атмосферы, океана, твердых осадков и продуктов выветривания определяется не путем задания буферов, а заданием общего химического состава глобальной мультисистемы, включающей все три равновесных резервуара. Буферные минеральные смеси в таком случае не фиксируются заранее, а получаются, как и должно быть в корректной термодинамической постановке, в виде решения задачи физико-химического моделирования, поставленной как задача математического программирования.

Несмотря на различные геохимические концепции и модели обращения элементов в единой системе резервуаров океан — атмосфера — литосфера, большинство исследователей склонны считать, что количество углекислоты в океане и атмосфере в те-

чение, по крайней мере, фанерозоя оставалось относительно постоянным. Колебания состава признаются всеми, но амплитуда флуктуаций оценивается по-разному. Однако удалось наметить верхние границы допустимых значений парциального давления углекислоты. Ограничение накладывается невозможностью существования высокоорганизованной жизни в термодинамических условиях океана и атмосферы, которые сопутствовали бы слишком высоким парциальным давлениям углекислоты. Предполагается, что «всплески» экстремальных содержаний углекислоты, вызванные, например, резким усилением вулканической деятельности, сглаживаются механизмом саморегуляции — удалением и связыванием избыточного CO_2 в карбонатные осадки и увеличением интенсивности фотосинтеза. Таким образом, есть все основания предполагать, что парциальное давление углекислоты в верхнем протерозое и фанерозое не могло превышать современное значение больше чем на один-два порядка.

В связи с вышесказанным следует остановиться на последних оценках С. Г. Неручева (1977). Им предложены резко различающиеся с остальными исследователями значения парциального давления углекислоты палеозоя и мезозоя. По балансовым расчетам С. Г. Неручева парциальное давление углекислоты даже в мезозое могло превышать 10 атм. Этот вывод представляется нам недостаточно обоснованным. В модели С. Г. Неручева в отличие от Р. М. Гаррелса (1975) и А. Б. Ронова (1976) слишком схематично рассматриваются прямые и обратные связи между вулканизмом, накоплением карбонатного и биогенного углерода в осадочных породах и регулирующей ролью фотосинтеза. Во всяком случае, столь неожиданный вывод нуждается в дополнительном физико-химическом обосновании. Без привлечения физико-химического моделирования, которое отсекает произвольные построения, попытки решения сложной проблемы эволюции состава атмосферы и океана средствами только балансовых расчетов выглядят сейчас малоубедительными. Например, вывод о высоком парциальном давлении углекислоты в мезозое противоречит геологическим наблюдениям по минеральному составу верхних зон латеритных кор выветривания. Как будет показано ниже, при $P_{\text{CO}_2} > 1$ атм в латеритном профиле должны редуцироваться зоны минералов глинозема: гиббсита, диаспора, бемита. Геологические же данные определенно указывают на образование в мезозое бесспорно латеритных кор выветривания с сохранившимися верхними зонами минералов свобод-ного глинозема.

Не претендуя на окончательное решение проблемы влияния парциального давления углекислого газа на характер гипергенного преобразования горных пород, попытаемся подойти к ним с позиций поставленной задачи физико-химического моделирования. В рамках настоящей работы невозможно рассмотреть множество вариантов процесса выветривания даже в том случае,

если варьировать только один фактор гипергенеза — парциальное давление CO_2 . Мы ограничились одной моделью — изменением гранодиорита при различных режимах парциального давления углекислого газа, окислительно-восстановительного состояния атмосферы и протекания процесса в закрытых и открытых (по Д. С. Коржинскому) условиях. Выбор гранодиорита в какой-то мере оправдан тем, что он содержит комплекс главных породообразующих минералов и в известной степени занимает промежуточное положение между кислыми и основными членами в классификации алюмосиликатных изверженных и метаморфических пород.

Чтобы более определенно наметить возможный предел P_{CO_2} на ранних этапах геологической истории, мы попытались воспроизвести ретроспективную химическую эволюцию атмосферы путем «ретроградного» титрования современной глобальной системы океан — атмосфера — равновесный с океаном осадок углеродом так же, как ее рассматривал Р. М. Гаррелс (1975). Но в отличие от него мы применяем метод минимизации свободной энергии без априори заданных буферных смесей минералов и учитываем общий баланс трех резервуаров в их термодинамическом равновесии. Массы отдельных резервуаров взяты согласно Р. М. Гаррелсу (1975). Такая модель отражает изменения, которые могли претерпевать океан и атмосфера после прекращения процессов фотосинтеза и при постепенном окислении ископаемого органического вещества.

Результаты выполненных расчетов приведены на рис. 19. Видно, что по мере добавления в систему углерода происходит неуклонное уменьшение содержания свободного кислорода в атмосфере и обогащение ее углекислым газом при стационарности парциальных давлений других газов. В то же время в водном растворе дождевой воды, находящейся в равновесии с эволюционирующей атмосферой, несколько увеличивается количество растворенного углерода (от $10^{-3,8}$ до $10^{-2,1}$ моль/1 кг H_2O), уменьшаются рН (от 5,66 до 4,0) и содержание кислорода в воде (от $10^{-3,5}$ до $10^{-5,4}$ моль/1 кг H_2O), а Eh остается практически постоянным.

Коренные изменения в составе атмосферы происходят, когда «ретроградное» титрование переходит границу «графитовой стадии» [Мельник, 1973] в докембрийской атмосфере. Здесь система атмосфера — океан — осадки насыщается углеродом, теряет свободный кислород и обогащается углекислым газом, метаном, водородом, аммиаком, окисью углерода и сероводородом. Кроме того, в точке насыщения углеродом скачкообразно увеличивается рН дождевой воды (до $\sim 6,2$), а Eh принимает отрицательное значение.

Важно отметить, что парциальное давление CO_2 , устанавливающееся при окислении органического вещества, захороненного в осадочных породах, с учетом тех ограничений, которые наложены на модель (25°C , $P_{\text{общ}} = 1$ атм, предположение о возможности су-

ществования «графитовой стадии» и постепенном поступлении CO_2 в атмосферу из недр Земли), не может превышать $10^{-0,7}$ атм. Это позволило ограничить верхний предел P_{CO_2} одной атмосферой. Нижний предел парциального давления углекислоты соответствует содержанию CO_2 в современных аргиллитовых почвах [Гаррелс, Маккензи, 1974].

Выполненные расчеты необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит для постоянных режимов P_{CO_2} в 10^{-6} , 10^{-5} , $10^{-3,5}$, 10^{-2} , 10^{-1} и 1 атм иллюстрируются диаграммами — $\lg P_{\text{CO}_2}$ — ($-\lg v$). На рис. 17 приведены поля устойчивости минералов метасоматической колонки в координатах — $\lg P_{\text{CO}_2}$ и — $\lg v$, когда дождевая вода имеет восстановительную реакцию (Eh в пределах 0,07—0,477). На рис. 18 отражены поля устойчивости минералов метасоматической колонки, образующейся воздействием на гранодиорит дождевой воды, первоначально открытой относительно современной атмосферы, а затем с момента соприкосновения с поверхностью гранодиоритового субстрата изолированной от источника O_2 . В восстановительных условиях отчетливо прослеживается тенденция увеличения агрессивности геохимической среды гипергенеза по мере повышения содержания CO_2 в атмосфере. Прежде всего, это проявляется в резком увеличении растворимости пород, начиная с $P_{\text{CO}_2} > 10^{-2}$ атм. Растворение и вынос вещества из кор выветривания становятся, по-видимому, доминирующими процессами гипергенного преобразования пород, если P_{CO_2} находится в пределах 0,1—1 атм, так как новообразованные фазы, в данном случае каолинит, появляются на сравнительно поздних степенях протекания процесса гидролиза. В такой физико-химической обстановке, способствующей массовой миграции всех без исключения элементов, дифференциация алюминия и кремния могла происходить в очень незначительных масштабах. Как показывают результаты физико-химического моделирования, при высоких парциальных давлениях углекислого газа от 10^{-2} атм и более в условиях кислой обстановки гидролитического разложения гранодиоритов ($\text{pH} = 4,0-4,4$) Al и Si переходят в водный раствор в сопоставимых количествах. В поле растворов для давлений CO_2 , превышающих 0,1 атм, отношение Al/Si становится постоянным: 0,5. Это приводит к тому, что гиббсит (или диаспор) исчезает в тыловой зоне метасоматической колонки профиля выветривания. Преобладающим минералом верхней зоны коры выветривания становится каолинит, причем когда P_{CO_2} приближается к верхнему пределу ($10^{-0,7}$ атм), формируются чистые каолиновые глины, лишённые какой-либо примеси железосодержащих минералов.

Высокое содержание углекислоты в атмосфере ($P_{\text{CO}_2} > 10^{-4,5}$ атм) ведет к исчезновению зоны смешанослойных силикатов-монтмориллонитов и хлоритов в гипергенной метасоматической колонке, а ее место занимает кремнисто-карбонатная зона, в соста-

ве которой в тех или иных пропорциях присутствует каолинит. Такой состав хорошо сопоставим с метаморфизованными докембрийскими корами выветривания. Например, серицит-карбонатно-кварцевые сланцы на плагиигранитах Криворожского бассейна могут рассматриваться как метаморфизованный аналог каолинит-кремнисто-карбонатного горизонта (см. рис. 17). Эволюция состава атмосферы в отношении парциального давления углекислого газа с тенденцией его понижения приводит к усложнению полного профиля коры выветривания. Многозональный элювий начинает формироваться, когда P_{CO_2} падает примерно до $10^{-4,5}$ атм и ниже. В этом случае выделяются по меньшей мере три-четыре зоны: гиббситовая (диаспоровая, бемитовая), каолинитовая, гетит-каолинитовая и зона смешанослойных силикатов с примесью карбонатов, которые в условиях последующего понижения содержания углекислого газа в системе развиваются еще более интенсивно, смещаясь к меньшим значениям степеней протекания реакций гидролиза, тем самым подавляя вынос вещества уже в самом начале процесса выветривания.

В принципе такие же минеральные соотношения прослеживаются и в системе, первоначально содержащей свободный кислород в дождевой воде (см. рис. 18), с той разницей, что здесь существенную роль в составе продуктов выветривания играет гетит. Однако как только свободный кислород будет полностью исчерпан, происходит резкая смена каолинит-гетитовой ассоциации ассоциацией смешанослойных силикатов с карбонатами, которая становится доминирующей при всех режимах парциального давления углекислого газа.

В зависимости от конкретных гидродинамических условий, структуры, текстуры и трещиноватости субстрата образование метасоматической колонки будет происходить по-разному. Это обстоятельство необходимо учитывать, перенося теоретические соотношения в модели на реальные природные объекты. Возникновение всех теоретически предсказанных зон возможно лишь в тех случаях, когда обеспечивается непрерывная фильтрация воды через породы со скоростью, достаточной для установления частичных равновесий между просачивающимся раствором и новообразованными минералами по всей длине метасоматической колонки. Чрезвычайно сильный дренаж и высокая скорость фильтрации воды приводят к формированию преимущественно только одной верхней зоны, поскольку вследствие кратковременного контакта циркулирующих растворов с исходными породами концентрации растворенных компонентов поддерживаются на уровне, близком к начальным стадиям протекания процесса. Наоборот, при застойном режиме в зоне выветривания преимущественно развиваются минеральные ассоциации, соответствующие высоким степеням протекания процесса взаимодействия дождевой воды с горными породами.

Рассмотрим влияние режима протекания процесса в закры-

тых и открытых условиях на траекторию необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит. Этот вопрос очень важен. Процессы минералообразования в зоне гипергенеза не сводятся к какой-либо схеме относительно независимых факторов равновесия. На пути к конечному равновесному состоянию мультисистема дождевая вода — гранодиорит может рассматриваться термодинамически открытой по отношению к компонентам атмосферы углекислоте, кислороду только в начальной стадии взаимодействия. Далее «выщелачивающий метасоматоз» с замещением происходит уже в закрытой мультисистеме и, следовательно, парциальные давления углекислоты, кислорода будут определяться величиной b^r — вектором мольных количеств ее независимых компонентов в каждой r -й точке координаты v . Необратимая эволюция мультисистемы, ее характеристики по P_{CO_2} , P_{O_2} , Eh, pH, последовательность и минеральный состав зон метасоматической колонки будут всецело контролироваться независимыми термодинамическими факторами состояния: температурой, общим давлением и величиной b^r , являющейся, в свою очередь, алгоритмической функцией независимой координаты всего неравновесного процесса — параметра v . Особенности состава замещаемого субстрата будут отражаться на особенностях развития метасоматического процесса.

На рис. 18 стрелками показаны две траектории необратимой эволюции мультисистемы дождевая вода — гранодиорит. Потенциал углекислоты постоянен и равен химическому потенциалу углекислого газа в современной атмосфере $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм. Относительно других компонентов атмосферы дождевая вода вначале была открыта, а затем, соприкоснувшись с гранодиоритом, стала закрытой. В случае полностью закрытой мультисистемы дождевая вода до контакта с поверхностью породы также была открыта относительно атмосферы, а далее процесс взаимодействия фильтрующейся воды с гранодиоритом происходил в закрытых условиях. Существенное различие двух траекторий очевидно. Когда мультисистема открыта к углекислоте, ее необратимая эволюция при соответствующих гидродинамических условиях в принципе может привести к формированию полной метасоматической колонки: гиббсит — гетит, каолинит — гетит, монтмориллонит — карбонаты. В закрытых условиях траектория круто сворачивает в направлении резкого возрастания щелочности среды минералообразования и процесс практически заканчивается в каолинит-гетитовой зоне с $pH > 9$. Дальнейшее продолжение траектории по координате $-\lg v$ за пределы поля диаграммы (см. рис. 18) приводит к тому, что поровый раствор становится почти равновесным с замещаемым субстратом. Каолинит-гетитовая зона непосредственно переходит в гранодиорит через зону слабого изменения, представленную повообразованиями карбонатов и аморфного кремнезема. Монтмориллонитовая зона не образуется.

Таким образом, строение метасоматической колонки в зональных корях выветривания помимо гидродинамического фактора

существенно зависит от установившегося режима протекания процесса в открытых или закрытых условиях. До сих пор это важнейшее обстоятельство, если не считать общих замечаний, не привлекало внимания геохимиков, занимающихся вопросами физико-химии гипергенного минералообразования.

В природной обстановке возможны, конечно, реализации и других путей необратимой эволюции мультисистем, моделирующих взаимодействие воды с горными породами. Наш пример иллюстрирует только два предельных варианта. Наличие в горных породах минералов поливалентных элементов (серы, железа, марганца, урана, ванадия, меди и др.), а также органики вынуждает мультисистему каждый раз прокладывать свой путь развития в направлении полного равновесия. Причем в зависимости от количественных соотношений минералов поливалентных элементов, количества и скорости сторания органики, траектории необратимой эволюции могут значительно различаться друг от друга даже при выветривании сходных по минеральному составу горных пород. Например, интенсивное горение органики будет понижать парциальное давление кислорода. Присутствие карбонатов в субстрате сдвинет траекторию в сторону повышения pH, а примесь пирита способствует удержанию среды минералообразования в кислой области. В целом же суммарная тенденция действия разнонаправленных факторов не может быть предсказана без привлечения физико-химического моделирования на ЭВМ. Поэтому современные физико-химические исследования гипергенного минералообразования в корях выветривания, преследующие вполне определенные практические цели, например выявление наиболее благоприятных к бокситообразованию первичных пород, должны обязательно строиться с учетом конкретных данных по их исходному минеральному составу.

Подведем итоги. Первый и основной результат изучения взаимодействия дождевой воды с гранодиоритом, имеющий принципиальное методологическое значение, сводится к следующему. Использование физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на ЭВМ на основе приложения аппарата математического программирования и принципа частичного равновесия дает в руки геохимиков недоступную ранее возможность теоретического построения и воссоздания процессов метасоматического образования зональных кор выветривания в зависимости от состава замещаемых пород и задаваемых факторов состояния адекватных реальным условиям и режимам протекания природных процессов минералообразования. Путем изучения конкурирующих физико-химических моделей и их последующего дискриминирующего анализа исследователь может отобрать те варианты, которые наилучшим образом удовлетворяют всей сумме эмпирических геологических и геохимических данных.

Конкретные результаты нашего исследования резюмируются в виде ответов на три поставленных выше вопроса.

1. Увеличение парциального давления углекислоты в атмосфере при прочих равных условиях существенно влияет на состав метасоматических колонок в зональных корах выветривания. В практическом отношении наиболее важным является физико-химическое доказательство исчезновения верхней зоны минералов свободного глинозема (гиббсита, диаспора, бемита) при $P_{\text{CO}_2} > 10^{-0.7}$ атм. Таким образом, физико-химические аргументы весьма определенно указывают на относительно малую вероятность образования собственно латеритных бокситов в докембрийское время, когда атмосфера характеризовалась высокими содержаниями углекислоты. Как было нами показано, в рамках представленных моделей режим P_{CO_2} в системе океан — атмосфера поверхность литосферы, химически взаимодействующая с океаном и атмосферой, непосредственно влияет на состав продуктов и характер выветривания. Воды с высоким содержанием CO_2 обладают сильными растворяющими свойствами. Они интенсивно выносят из верхних зон алюминий и кремний, которые удерживаются в зоне гипергенеза только при высоких степенях протекания реакций гидролиза преимущественно в виде каолинита. Повышенная миграция алюминия из кор выветривания препятствует накоплению в элювиальном профиле свободного глинозема и, таким образом, оказывает отрицательное воздействие на общий процесс генерации латеритных бокситов. Высокие значения P_{CO_2} в атмосфере сдерживают не только латеритное бокситообразование, но и развитие кор выветривания значительной мощности, поскольку доминирующим процессом в подобных условиях является растворение и вынос вещества, а не фиксация его в виде минеральных новообразований. Усложнение элювиальных профилей и формирование латеритных бокситов могли происходить только в том случае, если P_{CO_2} в атмосфере не превышало современное более чем в 150 раз.

2. Состав метасоматических колонок в зональных корах выветривания определяется также окислительно-восстановительными параметрами атмосферы. Если допустить существование «графитовой стадии» атмосферы в докембрии, то «канализирующее деструктивное замещение» (по терминологии Г. Л. Поспелова (1973)) горных пород могло привести к образованию маложелезистых каолинитовых зон.

3. Режим протекания процесса взаимодействия дождевая вода — гранодиорит в открытых и закрытых условиях непосредственно влияет на характеристику профиля выветривания с точки зрения полноты представленных в нем зон идеальной метасоматической колонки. Если необратимая эволюция происходит в закрытых условиях и взаимодействие фильтрующей воды с замещаемой горной породой не обеспечивает поступления дополнительных количеств углекислоты за счет разложения карбонатов, горения органики или других факторов, то происходит выпадение нижней зоны

профиля выветривания, сложенной главным образом смешанно-слоистыми силикатами и алюмосиликатами.

В заключение еще раз подчеркнем, что полученные выводы приложимы лишь к физико-химической модели, входные данные и начальные условия которой были строго оговорены в постановочной части. Тем не менее надо отметить, что задача была поставлена достаточно широко. Это объясняется целью исследования — дать, отвлекаясь от деталей, принципиальную модель влияния парциального давления углекислоты, окислительно-восстановительных условий и режима протекания необратимого процесса в закрытых и открытых мультисистемах. Однако экстраполяция результатов моделирования за пределы исходных ограничений может привести к ошибочным заключениям. Всесторонний и детальный анализ метасоматических процессов, происходящих в зоне гипергенезиса, методами физико-химического моделирования на ЭВМ является темой специального научного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии решен комплекс научных проблем, связанных с разработкой теоретических основ широкого и систематического использования ЭВМ в физико-химических исследованиях в геохимии и петрологии.

Физико-химическое моделирование с помощью ЭВМ — новое и, бесспорно, весьма перспективное направление в геохимии и петрологии. Оно будет непрерывно развиваться и совершенствоваться. Этот процесс стимулируется как увеличивающимся потоком физико-химической информации, так и непрерывным развитием самих ЭВМ — каждое новое поколение ЭВМ существенно расширяет и умножает возможности исследований в количественном и качественном отношении. Дальнейшее развитие физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ должно идти одновременно в нескольких взаимосвязанных направлениях.

1. Увеличение фонда исходной термодинамической информации и повышение ее точности.

2. Дальнейшее развитие теории физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Здесь необходимо в первую очередь выделить следующие задачи:

а) расширение класса решаемых задач;

б) построение имитационных моделей, позволяющих изучать сложные физико-химические процессы образования полезных ископаемых с учетом временной и пространственной координаты, а также неоднородности геологического объекта;

в) исследование и разработка новых методов численного решения задач.

3. Совершенствование алгоритмического и программного обеспечения. Разработка программного обеспечения для ЭВМ нового поколения.

4. Изучение разнообразных конкретных физико-химических моделей процессов природного минералообразования.

5. Внедрение разработанных методов физико-химического моделирования в прикладные исследования.

Аллен В. И. Петрографические зависимости в некоторых типичных бокситовых и диаспоровых месторождениях.— В кн.: Происхождение бокситов. М., ИЛ, 1959, с. 44—116.

Аллен В. И. Сравнение бокситовых месторождений Европы с бокситовыми месторождениями США.— В кн.: Вопр. геологии и минералогии бокситов. М., Мир, 1964, с. 45—53.

Алемасов В. Е., Дрегалли А. В., Быченко В. И. и др. Равновесный состав, термодинамические свойства реагирующих смесей реальных газов.— В кн.: Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. Т. 2. М., Изд-во Комитета мер и измерительных приборов при СМ СССР, 1969, с. 247—252.

Аранович Л. Я. Анализ эпидот-гранатовых минеральных равновесий. Автореф. канд. дис. Черноголовка, 1975.

Арлюк Б. И. Вычисление термохимических данных силикатов.— В кн.: Исслед. в области химии силикатов и окислов. М.—Л., Наука, 1965, с. 198—203.

Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. 2-е изд., перераб. и доп. М., Стройиздат, 1965, 264 с.

Баранова Н. Н. Физико-химическое исследование карбонатных комплексов свинца в связи с изучением условий его переноса и отложения в гидротермальном процессе. Автореф. канд. дис. М., 1968, 25 с.

Баранова Н. Н., Барсуков В. Л., Дарьина Т. Г., Банных Л. Н. О взаимодействии золота с водными щелочными растворами при 25 и 250°C.— Геохимия, 1977, № 6, с. 877—884.

Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе Fe—S—O в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 3. М., Мир, 1966, с. 251—314.

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л., Химия, 1973, 448 с.

Белов Б. И., Беляев Л. С., Логачев В. Н., Сандимиров В. П. Отбор заданного числа точек, равномерно расположенных в n -мерном кубе.— В кн.: Учет неопределенности исходной информации. Вып. 1. Иркутск, 1973, с. 78—83.

Беляев Л. С., Макаров А. А. Общий путь решения задач в условиях неопределенности исходной информации. Вып. 1. Иркутск, 1973, с. 25—35.

Бенеславский С. П. Минералогия бокситов. М., Недра, 1974, 167 с.

Борисов М. В. Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в водных растворах. М., Автореф. канд. дис., 1976, 22 с.

Бродский А. И. Физическая химия. Т. 2. М.—Л., Гостеолтехиздат, 1948, 999 с.

Броневой В. А. Метасоматизм в зоне гипергенезиса.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М., Недра, 1975, с. 71—80.

Броневой В. А., Иванов В. А., Ким Ю. И. Латеритизация каменных орудий древнего человека на плато Фута-Джалон (Западная Африка).— Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1168—1173.

Бугаевский А. А., Мухина Т. П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций.— В кн.: Всесоюз. школа «Применение мат. методов при описании и изучении хим. равновесий» (тез. докл.). Новосибирск, 9—13 февраля 1976 г. Новосибирск, 1976, с. 15—18.

Бушинский Г. И. Геология бокситов. М., Недра, 1975.

Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостехиздат, 1960. 576 с.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., Наука, 1967. 214 с.

Виноградов А. П. Полвека геохимии.— Геохимия, 1967, № 11, с. 1259—1262.

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

Волков В. П., Рузайкин Г. И. Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. М., Наука, 1974. 150 с.

Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесия в системе SiO_2 — H_2O при повышенных температурах.— Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.

Гавертон М. Т. Термодинамика для инженеров. М., Металлургия, 1966. 256 с.

Гамм А. З. Статистические методы оценивания состояния электроэнергетических систем. М., Наука, 1976. 220 с.

Гаррелс Р. М. Некоторые термодинамические соотношения между оксидами ванадия и их связь с окислительными состояниями урановых руд плато Колорадо.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960, с. 207—222.

Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия. М., ИЛ, 1962. 306 с.

Гаррелс Р. М. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. М., Наука, 1975. 47 с.

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

Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., Мир, 1974. 272 с.

Гассе С. Линейное программирование. М., Физматгиздат, 1961. 303 с.

Герасимов И. П., Ромашкевич А. И. Гепетический профиль современно-го латерита.— В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исслед. сов. географов. М., Недра, 1964, с. 9—25.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950. 492 с.

Гинзбург И. И. Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 71—102.

Гинзбург И. И., Наджакова Г. Э., Никитина А. П. Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 3—96.

Говоров И. Н. Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика.— Геология и геофизика, 1967, № 10, с. 135—152.

Говоров И. Н. К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород.— В кн.: Очерки физ.-хим. петрологии. Т. 2. М., Наука, 1970, с. 15—28.

Говоров И. Н. Геохимия рудных районов Приморья. М., Наука, 1977а. 252 с.

Говоров И. Н. Термодинамика поппо-минеральных равновесий и минералогения гидротермальных месторождений. М., Наука, 1977б. 240 с.

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

Гольштейн Е. Г. Вышукное программирование. Элементы теории. М., Наука, 1970. 68 с.

Гонтарь В. Г. Статистический анализ сложных химических равновесий.— Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1976, т. 17, № 3, с. 368—370.

- Гонтарь В. Г., Евсева А. М., Стерликова Н. В. Определение констант равновесия из потенциометрических данных статистическими методами.— Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1975, т. 16, № 5, с. 520—525.
- Горбунов Л. В. Зависимость параметров кристаллической решетки при термическом расширении от термодинамических величин.— Геохимия, 1974, № 8, с. 1004—1008.
- Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. М., Мир, 1972. 312 с.
- Диман Е. Н. О химической гипотезе переноса и отношения золота в зоне окисления кварцево-золоторудных месторождений.— Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 4, с. 932—935.
- Добрецов Н. Л. Предисловие.— В кн.: Вопр. геохимии и алгоритмы качественной теории фазовых превращений в многокомпонентных системах (диаграмма состояний). Новосибирск, 1975, с. 5—10.
- Добрецов Н. Л., Блячик Т. М. Пример построения $P - T$ диаграммы для низкотемпературных сланцев.— Там же, 1975, с. 61—71.
- Добрецов Н. Л., Зуенко В. В., Шемякин М. Л. Статистические методы в геологии. Новосибирск, Наука, 1974.
- Докембрийские коры выветривания. М., Наука, 1975. 216 с.
- Дроздовская А. А. Равновесия железорудных минералов в гидротермальных условиях. Киев, препринт ИГФМ-75. 1975. 48 с.
- Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Термодинамический анализ условий миграции урана в гипергенных сульфатных водах.— Атомная энергия, 1967а, т. 22, вып. 5, с. 407—419.
- Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Устойчивость природных уранитов и формы миграции урана в низкотемпературных водных растворах.— Геол. журн., Киев, 1967б, т. 27, вып. 5, с. 154—161.
- Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Термодинамический анализ устойчивости окислов урана в низкотемпературных карбонатных водах.— Атомная энергия, 1967в, т. 22, вып. 5, с. 241—257.
- Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Новые экспериментальные и расчетные данные о миграции теории в гипергенных условиях.— Геохимия, 1968, № 4, с. 402—410.
- Дубов Р. И. О методах физико-математического моделирования геохимических процессов.— В кн.: Кинетика и динамика геохим. процессов. (Тр. 1-го семинара по кинетике и динамике геохим. процессов). М., 1971, с. 40—58.
- Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976. 420 с.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. П. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. М., Наука, 1972. 160 с.
- Зангвилл У. П. Нелинейное программирование. М., Сов. радио, 1973. 312 с.
- Зойтендейк Г. Методы возможных направлений. М., ИЛ, 1963. 176 с.
- Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И. Линейное и выпуклое программирование. М., Наука, 1967. 460 с.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970. 248 с.
- Иванов И. П. Физико-химические условия, контролирующие образование зональности во вторичных кварцитах.— В кн.: Метасоматоз и рудообразование. М., Наука, 1974, с. 205—215.
- 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., Жариков В. А., Глаголева М. И. и др. Зависимость минеральных равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе.— В кн.: Очерки физ.-хим. петрологии. Т. 1. М., 1969, с. 70—94.
- Иванова Г. Ф., Ходаковский И. Л. Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах.— Химия, 1968, № 8, с. 930—940.
- Июффе А. Д. Теория двойственности и математическое программирование. (Тр. 2-й зимней школы по мат. программированию и смежным вопро-

сам. 24 января — 6 февраля 1969.) Вып. 1. М., ЦЭМИ АН СССР, 1969, с. 56—113.

Исследование химических равновесий. (Методы расчета, алгоритмы и программы.)/Под ред. А. В. Николаева и В. Н. Кумока. Новосибирск, Наука, 1974. 314 с.

Истомин Л. А. Об обратных задачах математического программирования. — В кн.: Мат. методы в некоторых задачах оптимального программирования. Вып. 3. Свердловск, 1971, с. 32—44.

Кадик А. А. Тепловые эффекты отделения воды и плавления силикатов в водно-силикатных системах при высоких давлениях. — Геохимия, 1971, № 3, с. 294—301.

Кадик А. А., Хитаров Н. И. Условия термодинамического равновесия силикатных расплавов — вода. — Геохимия, 1963, № 10, с. 886—904.

Кадик А. А., Хитаров Н. И. Термодинамические условия плавления силикатов при высоких давлениях воды. — Геохимия, 1969, № 5, с. 523—535.

Казанский Ю. П. Седиментология. Новосибирск, Наука, 1976. 272 с.

Казьмин Л. А. Определение значений функций g_T и $\lg K$ водного комплекса NaOH методом минимизации свободной энергии в системе NaOH — H₂O. — Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1977, с. 203—207.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А., Карпов И. К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем, когда число фаз превышает число независимых компонентов в исходных условиях методом минимизации свободной энергии (Программа «Селектор»). — В кн.: Алгоритмы и программы. Информ. бюл. № 3. М., Всесоюз. научно-техн. информ. центр, 1975, с. 18—19.

Калинин А. С., Кашик С. А. К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных растворах. — Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 1, с. 190—192.

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. — Геология рудных месторождений, 1971, т. 13, № 5, с. 117—122.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М. — Л., Госхимиздат, 1953. 612 с.

Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., Наука, 1965. 404 с.

Каржавин В. К., Вендило В. П. Термодинамическое равновесие и условия существования углеводородных газов в магматическом процессе. — Геохимия, 1970, № 10, с. 1165—1173.

Карпов И. К. Термодинамические условия равновесия рутила и сфена в известково-кварцосодержащих породах мамской толщи. — Геология и геофизика, 1965, № 1, с. 125—128.

Карпов И. К. Определение $P - T$ -границ устойчивости минеральных парагенезисов методом минимизации свободной энергии. — В кн.: Материалы III Всесоюз. совещ. по минер. термо- и барометрии и геохимии глубинного минералообразования. М., 1968, с. 17.

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.: Междунар. геохим. конгр. (тез. докл.). Т. 2. М., 1971б, с. 511—513.

Карпов И. К. Локальный принцип и алгоритмы расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем. — Докл. АН СССР, 1972а, т. 205, № 1, с. 209—212.

Карпов И. К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского. — Докл. АН СССР, 1972б, т. 205, № 5, с. 1224—1224.

Карпов И. К. Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ.— В кн.: Фундаментальные исслед. Наука о Земле. Новосибирск, Наука, 1977, с. 91—94.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И. Основные проблемы согласования термодинамических свойств минералов на ЭВМ.— В кн.: II Всесоюз. школа «Применение мат. методов при описании и изучении физ.-хим. равновесий» (тез. докл.). Уфа, 29 мая — 2 июня 1978 г. Уфа, 1978, с. 20—26.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Лашкевич В. В. Оптимальные по критерию минимакса ошибки термодинамических характеристик породообразующих минералов.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1977, с. 196—202.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Петров Б. В. Проблемы корректного построения физико-химических моделей регионального метаморфизма в равновесных и стационарных условиях.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л., Наука, 1976, с. 120—127.

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., Другов Г. М., Дорогокупец П. И. Некоторые особенности метаморфизма и пегматизации дистен-филлитово-гнейсовой формации складчатых поясов (на примере Мамского слюдового района).— Геология и геофизика, 1976, № 5, с. 61—70.

Карпов И. К., Казьмин Л. А. Изучение комплексобразования в системе $PbS + ZnS + SiO_2 + NaCl + HCl + H_2O$ в области 50—300°C методами оптимального программирования.— В кн.: Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. (Тез. докл. межвуз. конф. 12—14 октября 1971.) Ташкент, 1971, с. 477—478.

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., Казьмин Л. А., Кашик С. А. Расчет на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования.— Геохимия, 1973, № 4, с. 603—611.

Карпов И. К., Казьмин Л. А., Киселев А. И., Халиуллина О. А. Теоретические основы физико-химического моделирования на ЭВМ природных процессов минералообразования в закрытых и открытых системах методами оптимального программирования.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М., Наука, 1974, с. 245—255.

Карпов И. К., Кашик С. А. Расчет на ЭВМ стандартных изобарно-изотермических потенциалов силикатов методом множественной регрессии на основе кристаллохимической классификации.— Геохимия, 1968, № 7, с. 806—814.

Карпов И. К., Кашик С. А., Казьмин Л. А. О возможных ошибках при расчете термодинамических величин по данным растворимости.— Геохимия, 1974, № 10, с. 1557—1562.

Карпов И. К., Кашик С. А., Казьмин Л. А. Расчет на ЭВМ методом оптимального программирования тищичной модели инфильтрационного метасоматоза — образования зональной коры выветривания на гранитах.— Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 913—916.

Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., Наука, 1968. 143 с.

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., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Согласование на ЭВМ термодинамических свойств минералов по чебышевскому критерию минимума ошибки.— В кн.: Современные исслед. земной коры. (Науч. информ. о результатах работ Ин-та земной коры в 1974 г.). Иркутск, 1975, с. 60—62.

Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск, Наука, 1976. 132 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971. 385 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976. 255 с.

Карпов И. К., Трошина Г. М. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах.— Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 693—695.

Карпов И. К., Халиулина О. А., Киселев А. И. Физико-химическое моделирование природных систем с неравным давлением методом оптимального программирования.— Зап. Всесоюз. Минер. о-ва, 1973, вып. 4, с. 402—409.

Карлин С. Математические методы в теории игр, программировании и экономике. М., Мир, 1964. 838 с.

Каррел Д., Старки Х. К. Выщелачивание глинистых минералов в известняковой среде.— В кн.: Вопр. геологии и минералогии бокситов. М., Мир, 1964, с. 466—471.

Кашик С. А., Карпов И. К. Эволюция кристаллических пород в зоне гипергенеза и формирование минеральной зональности в коре выветривания.— В кн.: Этапы литогенеза и закономерности локализации осадочных полезных ископаемых Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1976, с. 51—55.

Кашик С. А., Карпов И. К. Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания.— В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., Наука, 1977, 288 с.

Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск, Наука, 1978. 152 с.

Кашик С. А., Карпов И. К., Козлова Г. В. Эмпирический метод расчета изобарно-изотермических потенциалов слоистых силикатов.— Геохимия, № 3, 1978, с. 468—470.

Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1970. 520 с.

Киселева И. А. Энергии образования Гиббса кальциевых гранатов.— Геохимия, 1977, № 5, с. 705—715.

Киселев А. И., Карпов И. К. Гетерогенные равновесия верхней мантии, изученные методами оптимального программирования.— В кн.: Магмообразование и его отражение в вулканическом процессе. М., 1977, с. 188—197.

Колонин Г. Р., Птицын А. В. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1974. 104 с.

Коренбаум 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. 184 с.

Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1969. 110 с.

Краева А. Г. Методы изучения комбинаторных свойств диаграмм состояния.— В кн.: Вопр. геохимии и алгоритмы качественной теории фазовых превращений в многокомпонентных системах (диаграммы состояния). Новосибирск, 1975, с. 10—45.

Круглов В. О. Об одном методе расчета химических равновесных систем.— В кн.: Вопр. вычислительной математики и техники (Материалы науч. семинаров). Киев, Наукова думка, 1976, с. 86—89.

Круглов В. О., Бугаевский А. А. Общий метод расчета параметров равновесий в растворах.— В кн.: Мат. проблемы химии. Ч. II. Новосибирск, 1975, с. 62—67.

Круглов В. О., Бугаевский А. А. Развитие метода Бринкли для решения различных прямых и обратных задач равновесной химии.— В кн.: Всесоюз. школа «Применение мат. методов для описания и изучения химических равновесий» (тез. докл.). Новосибирск, 9—13 февраля 1976 г. Новосибирск, 1976, с. 19—23.

Куликов И. С. Термодинамическая диссоциация соединений. М., Металлургия, 1969. 316 с.

Куршакова А. Д. Окислительно-восстановительные условия андрадизации геденбергита.— В кн.: Эксперим. и теорет. исслед. минеральных равновесий. М., Наука, 1968. 174 с.

Лаки И. Д. Свободная энергия Гиббса силикатных расплавов.— В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений. М., Мир, 1971. 272 с.

Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, Изд-во АН ГССР, 1962. 222 с.

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

Лашкевич Г. И., Карпов И. К. Обратные физико-химические задачи в геохимии и петрологии как обратные задачи математического программирования.— В кн.: II Всесоюз. школа «Применение мат. методов при описании и изучении физ.-хим. равновесий» (тез. докл.). Уфа, 29 мая—2 июня 1978 г. Уфа, 1978, с. 216—221.

Лашкевич Г. И. О числе фаз в минеральных системах и мегасистемах.— В кн.: VII конф. молодых науч. сотр. по геологии и геофизике Вост. Сибири (тез. докл.). Иркутск, 1976, с. 38—39.

Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое средство) и применение их в геохимии. М., Недра, 1965. 116 с.

Лисицына Н. А. О бокситоносной коре выветривания Батумского побережья.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 96—121.

Лисицына Н. А. К вопросу о генезисе гиббсита в слабоизмененных породах.— Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 6, с. 1284—1287.

Лисицына Н. А., Богданов Ю. А. Некоторые данные о коре выветривания гранитов острова Маэ (Сейшельские острова).— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 6, с. 1308—1312.

Лузанов А. В. Критерий линейной независимости уравнений химических реакций.— Журн. физ. химия, 1966, т. 40, вып. 5, с. 746—751.

Лукашенко Э. Е., Погодаев А. М., Сладкова И. А. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии. М., Металлургия, 1971.

Мазилор В. Н., Кашик С. А., Кашаева Г. М. Первая находка металаюминита в СССР.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 2, с. 202—205.

Мелентьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., Наука, 1968. 103 с.

Мельник Ю. П. Определение термических свойств серпентина из экспериментальных равновесных данных.— Докл. АН УССР, 1968а, т. 5, № 6, с. 510—512.

Мельник Ю. П. Устойчивость тремолита при метаморфизме и метасоматозе.— Докл. АН УССР, 1968б, т. 5, № 12, с. 1069—1072.

Мельник Ю. П. К методике термодинамических расчетов метаморфических реакций.— Геол. журн., 1969, т. 29, вып. 4, с. 13—28.

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.

Мельник Ю. П. Сжимаемость и фугитивность реальных газов при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Флюидный режим земной коры и верхней мантии (тез. докл. Всесоюз. совещ. 16—20 мая). Иркутск, 1977. 216 с.

Мельник Ю. П., Оноприенко В. Л. Термодинамические свойства минералов.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, Наукова думка, 1968, с. 46—55.

Михайлов Б. М. Эволюция обстановок бокситонакопления в геологической истории Земли.— В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., Наука, 1975. 210 с.

Михайлов Б. М. Эволюция гипергенного рудообразования в истории Земли.— В кн.: Проблемы современной литологии и осадочных полезных ископаемых. Новосибирск, Наука, 1977а. 216 с.

Михайлов Б. М. Фациальные типы рудоносных кор выветривания и их эволюция в истории Земли.— В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. Наука, 1977б. 288 с.

Макаров А. А., Мелентьев Л. А. Методы исследования и оптимизации энергетического хозяйства. Новосибирск, Наука, 1973. 274 с.

Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., Наука, 1965. 327 с.

Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., Наука, 1968. 200 с.

Маракушев А. А. Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах.— В кн.: Очерки физ.-хим. петрологии. Т. 1. М., 1969, с. 172—242.

Масалович А. М., Овчинников Л. Н. Состав, внутреннее строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора.— В кн.: Метасоматоз и рудообразование. М., Наука, 1974, с. 236—244.

Масалович А. М. Перенос вещества при отложении пирита в гидротермальных системах.— Геология рудных месторождений, 1975, № 2, с. 59—69.

Малинин С. Д., Капулов А. Б. Растворимость кальцита в гомогенных системах состава $H_2O - NaCl - CO_2$ при температурах 200—600°C.— Геохимия, 1971, № 9, с. 1067—1079.

Мельчакова Л. В., Топор Н. Д. Высокотемпературные теплосодержания и теплоемкости минералов группы слюд — мусковита, флогопита и биотита.— Вестн. МГУ. Сер. IV, геол., 1973, № 1, с. 102—107.

Налимов В. В. Теория эксперимента. М., Наука, 1971. 207 с.

Налимов В. В., Голикова Т. И. Логические основания планирования эксперимента. М., Metallургия, 1976. 128 с.

Наумов Г. Б., Наумов В. Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стабильность рудообразования.— Геология рудных месторождений, 1977, № 1, с. 13—23.

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

Некрасов И. Я., Горбачев Н. С. Изучение системы $Cu - Fe - Sn - H_2O$ при 300—500°C и генезис касситерит-сульфидных руд.— В кн.: Очерки физ.-хим. петрологии. Вып. VI. М., Наука, 1977, с. 176—199.

Некрасов И. Я., Сорокин В. П., Осадчий Е. Г., Тихомирова В. П. Экспериментальное изучение систем $ZnS - Sn - S$ при 300—500°C в гидротермальных условиях.— Там же, 1977, с. 206—213.

Неручев С. Г. Опыт количественной оценки параметров древних атмосфер Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10, с. 9—22.

Николаев В. А. О петрологическом значении процессов при неравном давлении на фазы природных систем.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 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 Л. С., Смирнова Н. С., Евсеев А. М. Математическое моделирование экстракционных равновесий на основе закона действующих масс.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 2, с. 410—414.

Николаева О. В., Германов А. П. Равновесие в системе $C - S - H_2O$ в гидротермальных условиях.— Геология рудных месторождений, 1973, № 4, с. 51—60.

Никольский Н. С. Термодинамика аутометасоматических процессов в щелочных базитах.— В кн.: Материалы 4 Всесоюз. петрографического совещ. Баку, Изд-во АН АзССР, 1969, с. 217—219.

Никольский Н. С. Зависимость равновесий с анальцимом и жадеитом от P_s и P_{H_2O} и t .— В кн.: Вопр. геол., геохим., металлогении сев.-зап. сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970а, с. 244—246.

Никольский Н. С. Петрология щелочных базитов острова Сахалин и хребта Мяо-Чан. Автореф. канд. дис. Владивосток, 1976. 26 с.

Никольский Н. С. Термодинамика автометасоматического минералообразования в щелочных базитах острова Сахалина.— В кн.: Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973, с. 83—117.

Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Оценка активности водородных ионов в магматических растворах.— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 198—201.

Павлов А. Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. Новосибирск, Наука, 1976. 221 с.

Пампура В. Д. Минералообразование в гидротермальных системах. М., Наука, 1977. 204 с.

Пампура В. Д., Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическая эволюция природных хлоридно-натриевых гидротермальных систем в области 25—200°C и 1—500 бар.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 1, с. 208—211.

Пампура В. Д., Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическая модель современной гидротермальной системы (на примере Паужетского месторождения термальных вод).— Геохимия, 1976, № 3, с. 347—359.

Петро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., Мир, 1971. 252 с.

Первозванский А. А. Математические модели в управлении производством. М., Наука, 1975. 616 с.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970. 392 с.

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

Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976. 387 с.

Петров В. П. О минеральном составе и генезисе боксита и других продуктов латеритного выветривания.— Геология рудных месторождений, 1962, № 4, с. 65—77.

Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М., Мир, 1977. 552 с.

Поликарпочкин В. В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. Новосибирск, Наука, 1976. 407 с.

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

Путилов К. А. Термодинамика. М., Наука, 1971. 376 с.

Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966. 510 с.

Пшеничный Б. Н. Необходимые условия экстремума. М., Наука, 1969. 152 с.

Пшеничный Б. Н. Метод Ньютона для решения систем равенств и неравенств.— Мат. заметки, 1970, т. 8, № 5, с. 635—641.

Разумова В. Н. Коры выветривания латеритного и каолинового типа основных пород. М., Наука, 1967.

Рао С. Р. Линейные статистические методы и их применения. М., Наука, 1968. 548 с.

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

Резников А. П. Обработка накопленной информации в затрудненных условиях. М., Наука, 1976. 244 с.

Решение задач нелинейного программирования в детерминированной, дискретной и вероятностной постановке (алгоритмы и программы). Иркутск, СЭИ СО АН СССР, 1976. 116 с.

Рождественский И. Б., Олевинский К. К., Гутов В. Н. Алгоритм программы химической термодинамики высокотемпературных гетерогенных систем.— В кн.: Теплофизические свойства химически реагирующих гетерогенных систем. М., 1975, с. 107—144.

- Рождественский И. Б., Олевинский К. К.** Программа химической термодинамики двухфазных систем, включающих до 250 компонент.— Там же, 1975, с. 145—173.
- Ронов А. Б.** Вулканизм, карбонатакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода).— Геохимия, 1976, № 8, с. 1252—1277.
- Россоти Ф., Россоти Х.** Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., Мир, 1965. 564 с.
- Русько Ю. А.** Псевдоморфная каолинизация кристаллических пород при выветривании как следствие метасоматического минералообразования.— В кн.: Коры выветривания и гипергенное рудообразование. М., Наука, 1977. 288 с.
- Рыженко Б. Н.** Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации неорганических веществ и оценка роли переноса химических элементов в гидротермальных растворах. Автореф. докт. дис. М., 1974. 51 с.
- Рыженко Б. Н.** Основные закономерности термодинамики электролитической диссоциации и растворимости в гидротермальных растворах. Автореф. докт. дис. М., 1977. 56 с.
- Рыженко Б. Н., Волков В. П.** Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений.— Геохимия, 1971, № 7, с. 760—773.
- Рыженко Б. Н., Малинин С. Д.** К вопросу о выполнении правила летучести в системах $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{H}_2$.— Там же, 1971, № 8, с. 899—913.
- Рябчиков И. Д.** Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., Наука, 1975. 232 с.
- Саксена С.** Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М., Мир, 1975. 206 с.
- Сидоренко А. В.** Докембрийские коры выветривания, поверхности выравнивания и эпохи континентальных перерывов в истории докембрия.— В кн.: Докембрийские коры выветривания. М., 1975. 216 с.
- Сидоренко А. В., Теняков В. А., Розен О. М.** и др. Основные черты геохимии гипергенеза в раннем докембрии.— В кн.: Докл. I Междунар. геохим. конгр. Т. IV, кн. 1. М., ВИНТИ, 1973.
- Склярв Р. Я.** О современных процессах бокситообразования в Сибири и на Дальнем Востоке.— Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 932—937.
- Сквейрмакере Ф. А.** Нонвариантные и моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948. 214 с.
- Славинский В. В.** Термодинамика оливиновых и пироксеновых твердых растворов и распределение элементов между сосуществующими минералами. Автореф. канд. дис. М., 1975. 22 с.
- Слинько М. Г., Сивак С. И., Тимошенко В. И.** О критериях определения параметров кинетических моделей.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1570—1578.
- Соболева Г. И., Тугаринов И. А., Калинин В. Ф., Ходаковский И. Л.** Исследование равновесий в системе $\text{BeO} - \text{NaOH} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 25—250°C.— Геохимия, 1977, № 7, с. 1013—1024.
- Сивак С. И., Слинько М. Г., Тимошенко В. И.** Оценка значимости влияния измерений на кинетическую модель химической реакции.— В кн.: Мат. проблемы химии. Ч. II. Материалы Всесоюз. симпоз. «Мат. методы в химии». Новосибирск, 13—15 февраля 1973 г. Новосибирск, 1973, с. 3—9.
- Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г.** Методы линейной алгебры в физической химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976. 360 с.
- Суцеская Т. М., Рыженко Б. Н.** Расчет состава оловоносных гидротермальных растворов.— Геохимия, 1977, № 7, с. 1091—1095.
- Темкин М. И., Шварцман Л. А.** Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике.— Успехи химии, 1948, т. 17, № 2, с. 259—262.
- Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания.** Т. 1. Методы расчета/Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. М., ВИНТИ, 1971. 266 с.

Термо- и барометрия метаморфических пород/Глебовицкий В. А., Другова Г. М., Екимов С. П. и др. Л., Наука, 1977. 207 с.

Титов В. А., Коковин В. А. К вопросу о выборе целевой функции при обработке экспериментальных данных по давлению насыщенного пара.— В кн.: Мат. проблемы химии. Ч. II. Новосибирск, 1975, с. 25—34.

Толок А. А. Расчет теплот образования силикатов по энергиям связей с учетом межатомных расстояний.— В кн.: Вопр. геол. металлогении сев.-зап. сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 241—244.

Томпсон Дж. Б. мл. Термодинамические основы теории минеральных фаций.— В кн.: Вопр. теорет. и эксперим. петрологии. М., ИЛ, 1963, с. 171—223.

Тугаринов И. А. Экспериментальное изучение роли процессов гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий. Автореф. канд. дис. М., 1976. 26 с.

Файф У. С., Тернер Ф. И., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962. 414 с.

Файф У. С. Метод петрологии.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., Наука, 1969. 360 с.

Фации метаморфизма/Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С. и др. М., Наука, 1970. 432 с.

Федоров В. В. Теория планирования эксперимента. М., Наука, 1971. 312 с.

Федькин В. В. Расчеты минеральных равновесий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{O}_2$.— Геология и геофизика, 1970, № 12, с. 22—38.

Федькин В. В. Устойчивость минералов в системе $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 6, с. 88—101.

Фялко М. Б., Кумок В. Н. Лекции по планированию эксперимента. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1977. 130 с.

Флюидный режим земной коры и верхней мантии/Летников Ф. А., Карпов И. К., Кисилев А. И., Шкандрий Б. О. М., Недра, 1977. 214 с.

Фонарев В. И. Термодинамические константы пиррофиллита.— Геохимия, 1967, № 12, с. 1505—1508.

Харбух Дж., Бонэм-Картер Г. Моделирование на ЭВМ в геологии. М., Мир, 1974. 320 с.

Хедли Дж. Нелинейное и динамическое программирование. М., Мир, 1967. 506 с.

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

Ходаковский И. Л. Исследование в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Автореф. докт. дис. М., 1975. 54 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.

Черкинский Ю. С., Князькова И. С. О зависимости концентрации SiO_2 от pH над твердым кремнеземом.— Докл. АН СССР, 1971а, т. 198, № 2, с. 358—360.

Черкинский Ю. С., Князькова И. С. Формы кремнезема в воде.— В кн.: Изучение и использование гли. Минск, Наука и техника, 1971б, с. 131—133.

Шваров Ю. В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе.— Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1224—1226.

Шварцев С. Л. Факторы, контролирующие геохимическую направленность выветривания горных пород.— В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., Наука, 1977. 228 с.

Шмонов В. М., Шмулович К. И. Мольные объемы и уравнение состояния CO_2 в интервале 100—1000°C и 2000—10000 бар.— Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 4, с. 935—938.

Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. Автореф. канд. дис. М., 1969. 21 с.

Шмулович К. И., Шмонов В. М. Термодинамические свойства смеси

$H_2O + CO_2$.— В кн.: Флюидный режим земной коры и верхней мантии (тез. докл. Всесоюз. совещ. 16—20 мая.). Иркутск, 1977.

Шмулович К. И., Мазур В. А., Беккер М. Б. Термодинамические свойства газов при высоких давлениях и температурах.— Там же, 1977.

Шимулис В. И., Джунтини, Жерносек В. М. Оценивание параметров нелинейных моделей на основе упрощенных критериев оптимизации.— В кн.: Мат. проблемы химии. ч. II. Новосибирск, 1975, с. 18—24.

Щербакова Э. С. Сравнение критериев определения физико-химических параметров комплексных соединений.— В кн.: Всесоюз. школа «Применение мат. методов для описания и изучения химических равновесий» (тез. докл.). Новосибирск, 9—13 февраля 1976 г. Новосибирск, 1976, с. 39—40.

Щербакова Э. С., Гольштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кочешков К. А. Метод обработки с помощью ЭВМ результатов физико-химических исследований комплексных соединений в растворах.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1262—1270.

Щербань И. П., Боровикова Г. А. Термодинамический анализ некоторых возможных реакций щелочно-углекислого метасоматоза.— Зап. ВМО, 1972, вып. 3, с. 394—403.

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

Юдин Д. В., Гольштейн Е. Г. Задачи и методы линейного программирования. М., Сов. радио, 1964. 491 с.

Юрченко Э. Н., Колонин Г. Р., Широносова Г. П., Аксенова Т. П. Определение констант образования комплексов $PbCl$ и $PbCl_2$ при повышенных температурах анализом интегральных интенсивностей их индивидуальных гауссовых полос поглощения.— Журн. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 11, с. 3050—3054.

Ярошевский А. А. Динамическая модель осадочного цикла.— В кн.: I Междунар. геохим. конгр. Т. IV, кн. 1. М., ВИНТИ, 1973, с. 112—126.

Яновский В. М., Менакер Г. И. Расчет на ЭВМ (методом оптимального программирования) равновесных минеральных парагенезисов гранитоидов по данным химического состава.— Геология и геофизика, 1975, № 8, с. 54—66.

Alekhin G. V., Zotov A. V., Kolpakova N. N. Thermodynamic functions of a hydrogen ion in hydrothermal solutions as established from potentiometric measurements.— In: Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Symposium on Water—Rock Interaction. Strasbourg, Aug. 17 to 25, 1977. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, p. IV 96—IV 105.

Alexander G. B., Heston W. M., Iler H. K. The solubility of amorphous silica in water.— J. Phys. Chem., 1954, v. 58, N 6, p. 453—455.

Anderson G. M. Some thermodynamics of dehydration equilibrium.— Amer. J. Sci., 1970, v. 269, N 11, p. 392—401.

Anderson G. M. Error propagation by the Monte Carlo method in geochemical calculations.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 12, p. 1533—1538.

Barron L. M. Thermodynamic multicomponent silicate equilibrium phase calculations.— Amer. Mineralogist, 1972, v. 57, N 5—6, p. 809—823.

Barton P. B., Bethke P. M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.— Mineralog. Soc. Amer. Spec. Paper, 1963, v. 1, p. 171—185.

Berner R. A. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions.— In: Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Symposium on Water-Rock Interaction. Strasbourg, Aug. 17 to 25, 1977. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, p. IV 1—IV 13.

Bird G. M., Anderson G. M. The free energy of formation of magnesian cordierite and phlogopite.— Amer. J. Sci., 1973, v. 273, N 1, p. 84—91.

Boll R. H. Calculation of complex equilibrium with an unknown number of phases.— J. Chem. Phys., 1960, v. 34, N 4, p. 1108—1110.

Boynnton F. P. Chemical equilibrium in multicomponent polyphase system.— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, N 6, p. 1880—1881.

- Bottinga Y., Weill D. F.** Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components.—*Amer. J. Sci.*, 1970, v. 269, N 2, p. 169—182.
- Bradley R. S.** Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts. P. II. Solid solutions and application to the olivines.—*Amer. J. Sci.*, 1962, v. 260, N 7, p. 550—554.
- Brinkley S. R., Jr.** Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents.—*J. Chem. Phys.*, 1946, v. 14, N 9, p. 563—564.
- Brinkley S. R., Jr.** Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents.—*J. Chem. Phys.*, 1947, v. 15, N 2, p. 107—110.
- Browne P. R. L., Ellis A. J.** The Broadlands—Ohaki hydrothermal area, New Zealand: mineralogy and related geochemistry.—*Amer. J. Sci.*, 1970, v. 269, N 2, p. 97—131.
- Burnham C. W., Davis N. F.** The role of H₂O in silicate melts. I. P—V—T relations in the system NaAlSi₃O₈—H₂O to 10 kilobars and 1000°C.—*Amer. J. Sci.*, 1971, v. 270, N 1, p. 54—79.
- Busenberg E., Clemency C. V.** The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, N 1, p. 44—49.
- Chatterjee N. D.** Synthesis and upper stability of paragonite.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 27, N 3, p. 244—257.
- Chatterjee N. D., Johannes W.** Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M₁-muscovite. KAl₂AlSi₃O₁₀(OH)₂.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, v. 48, N 2, p. 89—114.
- Chatterjee N. D., Froese E.** A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system KAlSi₃O₈—NaAlSi₃O₈—Al₂O₃—SiO₂—H₂O.—*Amer. Mineralogist*, 1975, v. 60, N 11—12, p. 985—993.
- Chen C. H.** A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15°K.—*Amer. J. Sci.*, 1975, N 7, p. 801—817.
- Chernosky J. V., Jr.** The upper stability of clinocllore at low pressure and free energy of formation of Mg-cordierite.—*Amer. Mineralogist*, 1974, v. 59, N 5—6, p. 496—507.
- Cobble J. W.** High-temperature aqueous solutions.—*Science*, 1966, v. 152, N 3728, p. 1479—1484.
- Crerar D. A., Barnes H. L.** Ore solution chemistry. V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200° to 350°C.—*Econ. Geol.*, 1976, v. 71, N 4, p. 772—794.
- Criss C. M., Cobble J. W.** The thermodynamic properties of high-temperature aqueous solutions and the correspondence principle. IV. Entropies of the ions up to 200°C.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, N 24, p. 5385—5390.
- Currie K. L., Curtis L. W.** An application of multicomponent solution theory to jadeitic pyroxenes.—*J. Geol.*, 1976, v. 84, N 2, p. 179—194.
- Dantzig G. B., Dehaven J. C.** On the reduction of certain multiplicative chemical equilibrium systems to mathematically equivalent additive systems.—*J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, N 10, p. 2620—2627.
- Dorn W. S.** Variational principles for chemical equilibrium.—*J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, N 5, p. 1490—1492.
- Droubi A., Cheverry C., Fritz B., Tardy G.** Géochimie des eaux et des sels dans les sols des polders du Lac Tchad: application d'un modèle thermodynamique de simulation de l'évaporation.—*Chem. Geol.*, 1976, v. 17, N 2, p. 165—177.
- Dyzsen D., Jagner D.** The use of mass balance conditions in calculations involving ionic equilibria.—*Analyt. Chim. Acta*, 1968, v. 42, N 2, p. 338—339.
- Ellis A. J.** Chemical equilibrium in magmatic gases.—*Amer. J. Sci.*, 1957, v. 255, N 6, p. 415—431.
- Ellis A. J.** Partial molal molalities in high-temperature water. Part III. Halide and oxyanion salt.—*J. Chem. Soc.*, 1968, A, N 5, p. 1138—1143.
- Folkman J., Shapiro N.** Approximating one convex function by another.—*SIAM J. Appl. Math.*, 1968, v. 16, N 5, p. 993—997.
- Fournier R. O., Truesdell A. H.** An empirical Na—K—Ca geothermome-

ter for natural waters.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, N 5, p. 1255—1275.

Fouillac C., Michard G., Bocquair G. Une methode de simulation de l'évolution des profils d'alteration.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 2, p. 207—213.

Fritz B. Etude thermodynamique et simulation des reactions entre mineraux et solutions application a la geochemie des alterations et des eaux continentales. *Inst. de Geologie*, 1, rue Blessig Strasbourg, 1976, p. 153. *Sci. Geologiques Memoire*, 1975, N 41.

Fritz B., Tardy G. Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application a la genèse des podzols et des bauxites.—*Sci. Géol. Bull.*, 1973, v. 26, N 4, p. 339—367.

Fritz B., Tardy G. Predictions or mineralogical sequences in tropical soils by a theoretical dissolution model.—In: *Intern. Symposium on Water-Rock Interaction*. Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974, Abstracts. Praha, 1974, p. 38.

Fritz B., Tardy G. Séquences des minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques; modèles thermodynamiques.—*Bull. Soc. géol. France*, 1976, t. XVIII, N 1, p. 7—12.

Garrels R. M., Thompson M. E. A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure.—*Amer. J. Sci.*, 1962, v. 260, N 1, p. 57—66.

Goldschmidt V. M. Om danelse av laterit som fortrigsprodukt av Norsk labradorsten, Saertukk av Festskrift til Oslo, 1928. 126 p.

Goranson R. W. Silicate-water systems: the «osmotic pressure» of silicate melts.—*Amer. Mineralogist*, 1937, v. 22, N 5, p. 485—490.

Gordon T. M. Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments.—*J. Geology*, 1973, v. 81, N 2, p. 199—208.

Gourmelon C., Michard G., Boulegue J. Metastable equilibria in sulfide rich waters. Application to a computer simulation of the weathering of pyrite rich sandstones and sulfide ore formation.—In: *Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Symposium on Water-Rock Interaction*. Strasbourg, Aug. 17 to 25, 1977. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, p. IV 56—IV 65.

Greenwood H. J. Mineral equilibria in the system $MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$.—In: *Researches in Geochem.*, 1967, v. 2, p. 542—567.

Greenwood H. G. The synthesis and stability of anthophyllite.—*J. Petrol.*, 1963, v. 4, N 3, p. 317—352.

Gustafson W. I. The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system $Ca - Fe - Si - O - H$.—*J. Petrol.*, 1974, v. 15, N 3, p. 455—496.

Haas H. Diaspore-corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum.—*Amer. Mineralogist*, 1972, v. 57, N 9—10, p. 1375—1385.

Haas J. L., Jr. PHAS 20. A program for simultaneous multiple regression of a mathematical model to thermochemical data.—In: *Geol. Division*. Washington, D. C., 1973. 159 p.

Haas J. L., Fisher J. R. Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data.—*Amer. J. Sci.*, 1976, v. 276, N 4, p. 525—545.

Harrison J. B. The kataromorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. Harpenden, Imp. Bureau of soil science, Rothamsted experimental station, 1933. 139 p.

Hays J. F. Lima — alumina — silica.—In: *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 65. 1966, p. 234—239.

Hasen R. M., Prewitt C. T. Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen — based minerals.—*Amer. Mineralogist*, 1977, v. 62, N 3—4, p. 309—315.

Heald E. F., Naughton J. J. Calculation of chemical equilibria in volcanic system by means of computers.—*Nature*, 1962, v. 193, N 4816, p. 642—644.

Helgeson H. C. Complexing and hydrothermal ore deposition. Pergamon Press, 1964. 269 p.

Helgeson H. C. Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures.—*J. Phys. Chem.*, 1967a, v. 71, N 10, p. 3121—3136.

Helgeson H. C. Solution chemistry and metamorphism.—In: *Researches in Geochem.* (ed. P. H. Abilson). N. Y., 19676, v. 11, p. 362—404.

Helgeson H. C. Geologic and thermodynamic characteristics of the Salton Sea geothermal system.—*Amer. J. Sci.*, 1968a, v. 266, N 3, p. 129—166.

Helgeson H. C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic reactions.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 19686, v. 32, N 8, p. 853—877.

Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.—*Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.

Helgeson H. C. Description and interpretation of phase relations in geochemical processes involving aqueous solutions.—*Amer. J. Sci.*, 1970a, v. 268, N 5, p. 415—438.

Helgeson H. C. Reaction rates in hydrothermal flow systems.—*Econ. Geol.*, 19706, v. 65, N 3, p. 299—303.

Helgeson H. C. A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems.—*Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1970b, 3, p. 155—186.

Helgeson H. C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, v. 35, N 5, p. 421—470.

Helgeson H. C. A theoretical model of the chemical interaction of rocks and aqueous solutions.—In: *Intern. Symposium on Water-Rock Interaction*. Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974, Abstracts. Praha, 1974, p. 5.

Helgeson H. C., Garrels R. M., MacKenzie F. T. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, v. 33, N 4, p. 455—481.

Helgeson H. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic-electrostatic properties of the solvent.—*Amer. J. Sci.*, 1974a, v. 274, N 10, p. 1089—1198.

Helgeson H. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties.—*Amer. J. Sci.*, 19746, v. 274, N 10, p. 1199—1261.

Helgeson H. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution.—*Amer. J. Sci.*, 1976, v. 276, N 2, p. 97—240.

Hemingway B. S., Robie A. R. Enthalpies of formation of low albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), and NaAlO_2 ; revised values for H_{f298}^0 and G_{f298}^0 of some aluminosilicate minerals.—*J. Research U. S. Geol. Survey*, 1977, v. 5, N 4, p. 413—429.

Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.—*Amer. J. Sci.*, 1959, v. 257, N 4, p. 241—270.

Hennig W. Löslichkeit von Zinkblende unter hydrothermalen Bedingungen im System $\text{ZnS} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.—*N. Jb. Miner. Abh.*, 1971, Bd 116, H. 4, S. 61—79.

Holland H. D. The geologic history of sea water — an attempt to solve the problem.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, v. 36, N 6, p. 637—652.

Holloway J. R., Reese R. L. The generation of $\text{N}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ fluids for use hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the $\text{C} - \text{O} - \text{H} - \text{N}$ system.—*Amer. Mineralogist*, 1974, v. 59, p. 587—597.

Johansen E. S. Chemical equilibrium and Linear programming.—*Acta Chem. Scand.*, 1967, v. 21, N 8, p. 2273—2279.

Kandiner H. J., Brinkley S. R., Jr. Calculation of complex equilibrium relations.—*Industr. and Engin. Chem.*, 1950, v. 42, N 5, p. 850—855.

Karpov I. K., Kashik S. A. Physico-chemical computer model of aqueous solutions in irreversible formation of natural minerals.—In: *Intern. Symposium on Water-Rock Interaction*. Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974. Abstracts. Praha, 1974, p. 38—39.

Kashik S. A., Karpov I. K. Supergene infiltration metasomatism and the problem of mineral zoning during the formation of the weathering profiles.— In: Intern. Symposium on Water-Rock Interaction. Czechoslovakia, Sept. 9 to 17, 1974. Intern. Assoc. of Geochem. and Cosmochem., Geol. Surv. Prague, 1974, p. 17.

Kashik S. A., Karpov I. K. Influence of partial pressure of CO_2 on the content of weathering products.— In: Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Symposium on Water-Rock interaction. Strasbourg, Aug. 17 to 25, 1977. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, p. IV 46—IV 55.

Kennedy G. C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks.— Amer. J. Sci., 1948, v. 246, N 9, p. 529—549.

Kerrick D. M., Slaughter J. Comparison of method for calculating and extrapolating equilibria in $P-T-X_{\text{CO}_2}$ space.— Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 7, p. 883—916.

Kramer J. R. Mineral—water equilibria in silicate weathering.— In: XXIII Intern. Geol. Congr., v. 6, 1968, p. 149—160.

Krieger F. J., White W. B. A simplified method for computing the equilibrium composition of gaseous systems.— J. Chem. Phys., 1948, v. 16, N 4, p. 358—369.

Lagache M. Contribution a l'etude de l'alteration des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de CO_2 , et application a la synthese des mineraux argileux.— Bull. Soc. Franc. Miner. Cristal., 1965, t. 88, N 2, p. 223—253.

Lagache M. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO_2 charged water.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 2, p. 157—161.

Leung P. K., Quon D. The use of Dual linear programming in formulating approximating functions by using the Chebyshev criterion.— A. I. Ch. E. J., 1966, v. 12, N 3, p. 596—598.

Levine H. B. Chemical equilibrium in complex mixtures.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 11, p. 3040—3050.

Ma Y. H., Shipman C. W. On the computation of complex equilibria.— A. I. Ch. E. J., 1972, v. 18, N 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, N 8, p. 3243—3246.

Marshall W. L. Correlations in aqueous electrolyte behavior to high temperatures and pressures.— Res. Chem. Progr., 1969, v. 30, N 2, p. 61—84.

Massard P., Decarreau A. Relation between thermodynamic and kinetic of the dissolution mechanism, first approach.— In: Sci. Geologiques. Proc. of the Second Intern. Symposium on Water-Rock Interaction. Strasbourg, Aug. 17 to 25, 1977. Sect. IV. Experimental and Theoretical Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, p. IV 33—IV 37.

Massard P. Approche thermodynamique des phenomenes de dissolution. Aspect cinetique en system ouvert.— Bull. Soc. Franc. Miner. Cristal., 1977, t. 100, N 3—4, p. 177—184.

Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. I. The solubility of amorphous silica at 25°C.— J. Geophys. Res. 1964, v. 69, N 10, p. 1995—2002.

Mueller R. I. Theory of the equilibria between complex silicate melts and crystalline.— Amer. J. Sci., 1964, v. 262, N 5, p. 643—652.

Naphtali L. M. Complex Chemical equilibria by minimizing free energy.— J. Chem. Phys., 1959, v. 31, N 1, p. 263—264.

Naphtali L. M. Calculate complex chemical equilibria.— Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, N 5, p. 387—388.

Navrotsky A., Coons W. E. Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 10, p. 1281—1288.

Nriagu J. O. Expressions for calculating the solubilities of metal sulphides in hydrothermal solutions.— Canad. J. Earth Sci., 1971a, v. 8, N 7, p. 813—819.

Nriagu J. O. Experimental investigation of a portion of the system PbS — NaCl — HCl — H₂O at elevated temperatures.—*Amer. J. Sci.*, 19716, v. 271, N 2, p. 157—169.

Nriagu J. O. Thermochemical approximations for clay minerals.—*Amer. Mineralogist*, 1975, v. 60, N 9—10, p. 834—839.

Nriagu J. O., Anderson G. M. Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures.—*Chem. Geol.*, 1971, v. 7, N 3, p. 171—183.

Oliver R. C., Stephanou S. E., Baier R. W. Calculating free — energy minimization.—*Chem. Eng.*, 1962, v. 69, N 4, p. 121—128.

Olsen E. Equilibrium calculations in the system Mg, Fe, Si, O, H and Ni.—*Amer. J. Sci.*, 1963, v. 261, N 10, p. 943—956.

Olsen E., Fuchs L. H. The state of oxidation of some iron meteorites.—*Icarus*, 1967, v. 6, N 2, p. 242—253.

Orville P. M., Greenwood H. J. Determination of H of reaction from experimental pressure-temperature curves.—*Amer. J. Sci.*, 1965, v. 263, N 8, p. 678—683.

Pampura V. G., Karpov I. K., Kazmin L. A. Computer modeling of the equilibrium composition and based physico-chemical characteristics of the Pauzetsk's chloride-sodium geothermal system in Kamchatka.—In: Abstracts. Second United Nations Symposium of the Development and Use of Geothermal Resources. San Francisco, California, USA 20—29 May. Berkeley California, 1975, p. III—74.

Pampura V. D., Karpov I. K., Kazmin L. A. Modeling of equilibrium component compositions and properties of sodium chloride hydrothermal solutions of the Pauzhetsk type in the Kamchatka peninsula.—In: Proc. Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, California, USA 20—29 May 1975. First printing 1976, p. 809—814.

Perkins D. III, Essene E., Westrum E., Jr., Wall V. J. Application of new thermodynamic data to grossular phase relations.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977, v. 64, N 2, p. 137—149.

Petrovič R., Berner R. A., Goldhaber M. B. Rate control in dissolution of alkali feldspars. I. Study of residual feldspar grains in x-ray photoelectron spectroscopy.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, N 5, p. 537—548.

Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks.—Univ. Chicago Press, Chicago, 1952. 286 p.

Ramberg H. Chemical thermodynamics in mineral studies.—In: *Phys. and Chem. of the Earth*, v. 5. Pergamon Press, 1964, p. 329—353.

Raju B. N., Krishnaswami C. S. Free energy minimization method for calculating thermodynamic equilibrium composition of a chemical system.—*Indian J. Techn.*, 1965, v. 4, N 4, p. 99—100.

Robie R. A. Heat and free energy of formation of herzenbergite, troilite, magnesite and rhodochrosite calculated from equilibrium data.—In: *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1965, 525-D, p. D65 — D72.

Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K (25°C) at one atmosphere (1.013 bars) pressure and higher temperatures.—*Geol. Surv. Bull.*, 1968, N 1259, 256 p.

Seifert F. Low-temperature compatibility relations of cordierite in haplopetites of system K₂O — MgO — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O.—*J. Petrol.*, 1970, v. 11, N 1, p. 73—99.

Seward T. M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, N 3, p. 379—399.

Seward T. M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, N 11, p. 1329—1341.

Shapiro N. Z., Shapley L. S. Mass action laws and Gibbs free energy function.—*J. Soc. Ind. Appl. Mathematics*, 1965, v. 13, N 2, p. 353—375.

Shaw H. R. Theoretical solubility of H₂O in silicate melts quasicrystalline models.—*J. Geology*, 1964, v. 72, N 5, p. 601—617.

Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites.—*Icarus*, 1967, v. 6, N 2, p. 143—174.

Smith F. C. Computation of liquids relationships in multicomponent binary salt system.—*Canad. Mineral.*, 1968, v. 8, N 2, p. 141—148.

Suess H. E. Thermodynamic data on the formation of solid carbon and organic compound in primitive planetary atmospheres.—*J. Geophys. Res.*, 1962, v. 67, N 5, p. 2029—2034.

Tardy Y. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs.—*Chemical Geology*, 1971, v. 7, N 4, p. 253—271.

Tardy Y., Cheverry C., Fritz R. Neof ormation d'une argile magnésienne dans les dépressions interdunaires du lac Tchad: Application aux domaines et stabilité des phyllosilicates alumineux, magnésiens et ferriques.—*C. R. Acad. Sci., Ser. D.*, 1974, t. 278, p. 1999—2002.

Tardy Y., Garrels R. M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, v. 38, N 7, p. 1101—1116.

Tardy Y., Garrels R. M. Prediction of Gibbs energies of formation. I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, N 9, p. 1051—1056.

Tardy Y., Garrels R. M. Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements. II. Monovalent and divalent metal silicates.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 1, p. 87—92.

Tardy Y., Vieillard P. Relationships among Gibbs free energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977a, v. 63, N 1, p. 75—88.

Tardy Y., Vieillard P. Relationships among Gibbs energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977b, v. 63, N 1, p. 89—102.

Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R. Mixing properties of sanidine crystalline solutions. I. Calculations based on ionexchange data.—*Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 11—12, p. 1965—1999.

Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R. Mixing properties of sanidine crystalline solutions. III. Calculations based on twophase data.—*Amer. Mineralogist*, 1969a, v. 54, N 5—6, p. 811—838.

Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R. Analysis of the two — phase region halite — sylvite in the system NaCl — KCl.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969b, v. 33, N 6, p. 671—690.

Tremaine P. R., Von Massow R., Shierman G. P. A calculation of Gibbs free energies for ferrous ions and the solubility of magnetite in H₂O and D₂O to 300°C.—*Thermochemica Acta*, 1977, v. 49, N 3, p. 287—300.

Ulbrich H., Merino E. An examination of standard enthalpies of formation of selected minerals in the system SiO₂ — Al₂O₃ — Na₂O — K₂O — H₂O.—*Amer. J. Sci.*, 1974, v. 274, N 5, p. 510—542.

Vidale R. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc — silicate bands.—*Amer. J. Sci.*, 1968, v. 267, N 8, p. 857—874.

Walkup D., Wets K. J. Some practical regularity conditions for nonlinear programs.—*SIAM J. Control*, 1969, v. 7, N 3, p. 430—436.

Warga J. A. A convergent procedure for solving the thermodynamic equilibrium problem.—*J. Soc. Ind. Appl. Mathematics*, 1963, v. 11, N 3, p. 594—606.

Wasserburg G. J. The effects of H₂O in silicate systems.—*J. Geology*, 1957, v. 65, N 1, p. 15—23.

Weisbrod A. Détermination rapide des variations réactionnelles d'entropie et d'enthalpie à partir des courbes expérimentales d'équilibre: tracé rapide des courbes théoriques d'équilibre.—*Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristal.*, 1968, t. 91, N 5, p. 444—452.

Wollast R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, v. 31, N 4, p. 635—648.

White W. B. Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy.—*J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, N 11, p. 4171—4175.

White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures.—*J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, N 5, p. 751—755.

Zeleznik F. J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria.—*Ind. Eng. Chem.*, 1968, v. 60, N 6, p. 27—57.

Zen, E-an. Free energy of formation of pyrophyllite from hydrothermal data: values, discrepancies and implications.—*Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 11, p. 1592—1606.

Zen, E-an. Comments on the thermodynamic constants and hydrothermal stability relations of anthophyllite.—*Amer. J. Sci.*, 1971, v. 270, N 2, p. 136—153.

Zen, E-an. Gibbs free energy, enthalpy, and entropy of ten rock-forming minerals: calculations, discrepancies, implications.—*Amer. Mineralogist*, 1972, v. 57, N 3—4, p. 524—553.

Zen, E-an. The phase-equilibrium calorimeter, the petrogenetic grid, and a tyranny of numbers, Presidential Address.—*Amer. Mineralogist*, 1977, v. 62, N 3—4, p. 189—204.

Zen, E-an, Chernosky J. V., Jr. Correlated free energy values of anthophyllite, brucite, clinochrysotile, enstatite, forsterite, quartz and talc.—*Amer. Mineralogist*, 1976, v. 61, N 11—12, p. 1156—1166.

От редактора	3
Введение	4
Глава I. Теоретические основы физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ методами выпуклого программирования	13
§ 1. Введение	—
§ 2. Историческая справка	17
§ 3. О некоторых термодинамических понятиях и терминах	28
§ 4. Система теоретико-множественной интерпретации физико-химических моделей природных мультисистем	33
§ 5. Необходимые и достаточные условия равновесия в закрытых мультисистемах как условия Куна — Таккера задачи выпуклого программирования	38
§ 6. Термодинамические и геохимические следствия постановки задач физико-химического моделирования как задач выпуклого программирования на многограннике ограничений	48
§ 7. Двойственная задача	52
§ 8. Анализ условий введения и исключения уравнения электронейтральности	54
§ 9. Теоретические вопросы использования эмпирических термодинамических функций в задачах физико-химического моделирования, поставленных как задачи математического программирования	64
§ 10. Условия стабильности и равновесия в мегасистемах и открытых по Д. С. Коржинскому системам	85
§ 11. Принцип частичного равновесия и алгоритм расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем	117
§ 12. Обратные физико-химические задачи в геохимии и петрологии	128
Глава II. Алгоритмическое и программное обеспечение физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ методами математического программирования	179
§ 1. Алгоритмы минимизации свободной энергии природных систем и мультисистем	180
§ 2. Алгоритм «Наискорейший спуск»	184
§ 3. Алгоритм «Вайт»	188
§ 4. Алгоритм «Селектор»	191
§ 5. Краткая характеристика программного комплекса «Селектор—БЭСМ-6»	19

Глава III. Геохимическое приложение: физико-химическая модель метасоматического процесса образования зональности в корях выветривания	199
§ 1. Геохимические приложения физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ	
§ 2. Зональность кор выветривания — метасоматическая зональность инфильтрационного типа	205
§ 3. Влияние парциального давления углекислоты, окислительно-восстановительного потенциала и режима протекания процесса в закрытых и открытых (по Д. С. Коржинскому) условиях на метасоматическую зональность в коре выветривания	240
Заключение	226
Литература	227

Игорь Константинович Карпов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НА ЭВМ В ГЕОХИМИИ**

Ответственный редактор
Федор Алексеевич Летников

Утверждено к печати
Институтом геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР

Редакторы издательства *Л. Г. Верзакова, С. А. Садко*
Художественный редактор *Т. Ф. Камиллина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *Г. Я. Герасимчук*
Корректоры *В. К. Чичельник, Р. К. Червова*

ИБ № 10737

Сдано в набор 29.07.80. Подписано в печать 14.10.81. МН-06592. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр.-отт. 15,5.
Уч.-изд. л. 18. Тираж 1100 экз. Заказ № 246. Цена 3 руб.

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

ВНИМАНИЮ ЗАКАЗЧИКОВ!

Книги можно предварительно заказать в магазинах Центральной конторы «Академкнига», в местных магазинах книготорговли или потребительской кооперации.

- 664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289;
- 660049 **Красноярск**, проспект Мира, 84;
- 192104 **Ленинград**, Д-120, Литейный проспект, 57;
- 199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2;
- 196034 **Ленинград**, В/О, 9 линия, 16;
- 103009 **Москва**, ул. Горького, 8;
- 117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7;
- 630076 **Новосибирск**, Красный проспект, 51;
- 630090 **Новосибирск**, Академгородок, Морской проспект, 22 («Книга — почтой»);
- 634050 **Томск**, наб. реки Ушайки, 18.

3599



UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARY