

УДК 550.84

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ ПРИ РАСЧЕТАХ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ШВАРОВ Ю. В.

Показано, что применение численных методов минимизации свободной энергии водосодержащих геохимических систем требует обязательного включения уравнения электронейтральности в число ограничений задачи. Обоснована методика учета уравнения электронейтральности при расчетах равновесного состава методом минимизации. Сформулированы вытекающие из предложенной методики требования к алгоритмам и программам, ориентированным на универсальное применение в гидрогеохимии.

Достоверность результатов численного моделирования геохимических процессов с участием водной фазы методами равновесной термодинамики существенно зависит от методики учета условия электронейтральности при расчетах равновесного состава водосодержащих систем. Рассматриваемая проблема имеет два аспекта. Во-первых, использование уравнения электронейтральности приводит к принципиальному усложнению вычислительного процесса. Дело в том, что схемы расчета химических равновесий требуют линейной независимости уравнений материального баланса, в число которых входит и уравнение электронейтральности. Однако в некоторых случаях система этих уравнений оказывается линейно зависимой, что делает расчет невозможным и заставляет исключать из нее избыточные (выражающиеся через остальные) уравнения баланса масс. С другой стороны, если уравнение электронейтральности исключить необоснованно, это не затруднит вычислений, но результат получится заведомо неверным, так как водный раствор окажется электрически заряженным. Поэтому алгоритмы и программы расчета равновесного состава должны на определенных этапах предусматривать выбор тех уравнений баланса масс, которые обеспечивают нормальный ход вычислений и получение точного результата. Вторая трудность связана с ограниченностью диапазона представления чисел в ЭВМ. Если концентрации некоторых компонентов водного раствора становятся настолько малыми, что могут быть представлены в ЭВМ только «чистым» нулем, то в уравнениях материального баланса исчезают соответствующие им слагаемые, т. е. изменяется сам вид этих уравнений. В результате уравнения баланса масс могут стать линейно зависимыми, и реакция на это должна быть предусмотрена в алгоритмах расчета равновесий.

### ВЫБОР НЕЗАВИСИМЫХ УРАВНЕНИЙ

В простейших моделях химических систем, включающих все химические элементы в единственной валентности, уравнение электронейтральности может быть получено как сумма уравнений баланса элементов с коэффициентами, равными их валентности (заряду). Другими словами, уравнения баланса масс и заряда образуют в этом случае линейно зависимую систему, поэтому одно (по крайней мере) из этих уравнений должно быть исключено. Важно отметить, что исключить можно любое из уравнений, и этим пользуются при расчетах равновесий методами подстановки, выбирая уравнение электронейтральности в качестве одного из исходных [1].

В наиболее общем случае, когда модель водного раствора допускает окислительно-восстановительные реакции, уравнение электронейтральности не может быть выражено через другие уравнения материального

баланса и должно обязательно учитываться для обеспечения нулевого заряда раствора.

Существуют модели водосодержащих систем, занимающие промежуточное положение между указанными крайними случаями, для которых ответ на вопрос о независимости уравнения электронейтральности не столь очевиден. Рассмотрению этого вопроса посвящена работа [2], в которой проанализирована необходимость учета уравнения электронейтральности в различных типах моделей химических систем. Так как результаты анализа проблемы не были доведены до алгоритмической реализации, сделанные авторами выводы ориентированы на то, чтобы дать исследователю возможность самостоятельно решать вопрос о включении уравнения электронейтральности в физико-химическую модель каждой исследуемой мультисистемы путем изучения распределения химических элементов переменной валентности по зависимым компонентам. Между тем вопрос о независимости уравнения электронейтральности от остальных ограничений задачи решается алгоритмически (и программно) весьма просто методами линейной алгебры, делая тем самым ненужным предварительное исследование физико-химической модели.

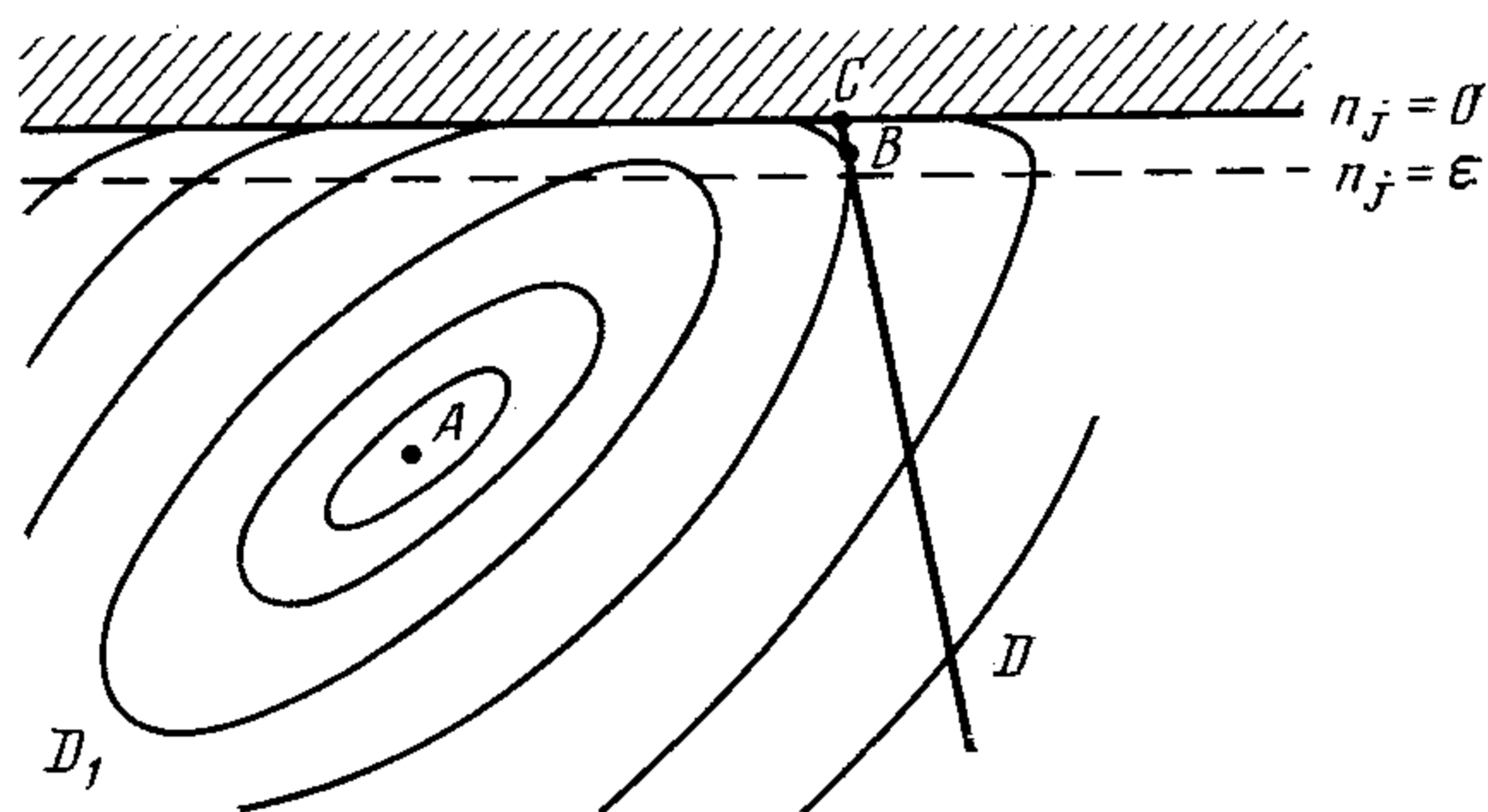
Однако основной недостаток обсуждаемой методики заключается в том, что уравнение электронейтральности, необходимое для описания мультисистемы (т. е. при учете всех возможных в данной системе фаз), может оказаться избыточным для некоторых фазовых составов. Мы видим, таким образом, что в общем случае вопрос о необходимости уравнения электронейтральности для корректного описания мультисистемы вообще не может быть решен, а должен решаться заново при каждой смене ассоциации фаз. Впрочем, этот вывод имеет более общий характер, так как он справедлив не только в отношении уравнения электронейтральности. Пусть, например, в безводной минеральной системе присутствуют только те фазы, состав которых может быть выражен через высшие окислы. В этом случае уравнения баланса кислорода и остальных элементов линейно зависимы и, следовательно, одно из этих уравнений должно быть удалено. Однако образование в этой системе какого-либо самородного элемента (или минерала, включающего элемент в более восстановленном состоянии) влечет необходимость обратного включения прежде избыточного уравнения баланса.

Изложенные соображения позволяют утверждать следующее: а) уравнения баланса масс для некоторых фазовых составов системы могут оказаться линейно зависимыми; б) алгоритмы расчета равновесий должны предусматривать проверку их независимости и при необходимости удалять «лишние» уравнения.

Методы проверки линейной независимости и выделения зависимых уравнений хорошо известны. Наиболее удобен для этих целей метод исключения Гаусса [3], однако следует иметь в виду, что выбор удаляемых уравнений неоднозначен. Если бы вычисления производились с бесконечной точностью, было бы достаточно удалить любое из уравнений, выражающихся через остальные, а произвольность этого выбора не отразилась бы на окончательном результате. Однако числа в ЭВМ представляются с конечной точностью, поэтому на самом деле результат расчетов существенно зависит от алгоритма исключения уравнений. Поскольку относительная точность всех представленных в ЭВМ чисел одинакова (она определяется длиной разрядной сетки используемой машины), для обеспечения максимальной точности равновесного состава следует удалять те из линейно зависимых уравнений баланса масс, свободные члены которых максимальны по абсолютной величине, т. е. содержат максимальные абсолютные погрешности. Это означает, в частности, что при расчете равновесного состава гомогенного водного раствора, не содержащего ионы с элементами переменной валентности, уравнение электронейтральности следует оставлять в системе ограничений задачи, а удаляться должно уравнение, задающее баланс водорода.

## ВЫРОЖДЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА МАСС

Выбор линейно независимого набора уравнений материального баланса производится по стехиометрическим коэффициентам зависимых компонентов системы, т. е. без учета их действительных мольных количеств. В то же время в процессе расчета равновесного состава в каждое уравнение баланса масс подставляются текущие количества (концентрации) компонентов, которые могут оказаться настолько малыми, что не смогут быть представленными в ЭВМ положительным числом. В таком случае из уравнений баланса исчезают соответствующие слагаемые, из-за чего эти «укороченные» уравнения могут стать линейно зависимыми. Нужно подчеркнуть, что подобное вырождение системы уравнений баланса масс является исключительно следствием ограничений, свойственных вычисли-



Влияние наличия уравнения электронейтральности на рассчитанный равновесный состав (схема). Пояснения в тексте

тельным машинам, и не имеет характера термодинамической или алгоритмической необходимости.

На возможность вырождения системы уравнений массового баланса, связанного с тем, что все элементы переменной валентности практически полностью переходят в состояние наивысшей (или наинизшей) степени окисленности, указывалось в [2, 4], а в [5], кроме того, приведен конкретный пример задачи, в которой возникает рассматриваемая ситуация. Авторы упомянутых работ рекомендуют в том случае, когда «уравнение электронейтральности становится практически избыточным», просто повторить расчет, удалив это уравнение из системы ограничений задачи. Это, казалось бы, естественное решение проблемы на самом деле ошибочно.

Допустимое множество  $D$  составов системы задается ограничениями  $Hn = b$  и  $n \geq 0$ , а его размерность равна  $n - m$ , где  $n$  — число столбцов (переменных), а  $m$  — число линейно независимых строк (уравнений) матрицы  $H$ . Удаление из матрицы  $H$  строки, соответствующей уравнению электронейтральности, приводит к изменению допустимого множества составов: новое множество  $D_1$  уже имеет размерность  $n - m + 1$  (т. е. увеличилось на единицу) и целиком включает в себя исходное множество  $D$ . Поскольку при исключении уравнения электронейтральности допустимое множество составов значительно расширяется, нельзя ожидать, что решение новой задачи (т. е. точка, соответствующая минимуму свободной энергии на множестве  $D_1$ ) попадает на множество  $D$ . Иначе говоря, если мы исключим уравнение электронейтральности, то мы не получим электронейтрального решения.

Сказанное можно проиллюстрировать весьма наглядно. На рисунке показано двумерное допустимое множество  $D_1$  некоторой задачи без учета уравнения электронейтральности, на котором показаны также линии равного потенциала. Минимум этого потенциала достигается в точке  $A$ . Пусть теперь к системе ограничений добавлено уравнение электронейтральности. Это дополнительное ограничение уменьшает размерность

допустимого множества на единицу, т. е. вырезает в множестве  $D_1$  подмножество  $D$  (в данном случае это прямая линия) электронейтральных составов; при этом множество  $D_1$  делится на две части — области положительно и отрицательно заряженных составов системы. Минимум свободной энергии на множестве  $D$  достигается в точке  $B$ , и эта точка есть истинное решение нашей задачи. Предположим, что точка  $B$  расположена в такой близости от границы допустимого множества составов раствора (эта граница определяется условием  $n_j = 0$  и теоретически никогда не достигается), что концентрации соответствующих компонентов водного раствора в этой точке не могут быть представлены в ЭВМ положительными числами. Тогда в процессе решения задачи (т. е. при приближении к точке  $B$ ) наступит момент, когда система ограничений выродится, т. е. уравнения баланса масс и заряда станут линейно зависимыми. Если в этой ситуации исключить «избыточное» уравнение электронейтральности, областью допустимых составов станет множество  $D_1$ , и в качестве решения получится состав  $A$ . Понятно, что такое «решение» не может считаться удовлетворительным.

Выходом из положения является не исключение уравнения электронейтральности (которое, как показано выше, всегда должно присутствовать в системе ограничений задачи), а удаление из стехиометрической матрицы тех зависимых компонентов системы, мольное количество которых стало настолько малым, что это привело к вырождению системы уравнений баланса. Разумеется, удаление части зависимых компонентов приводит к изменению ограничений задачи, что в свою очередь требует переопределения линейно независимой подсистемы уравнений изложенным выше способом. В этом случае в качестве решения будет получен состав  $C$ , совпадающий в пределах машинной точности с составом  $B$ .

Особенностью полученного решения является то, что по нему нельзя получить равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала системы (хотя можно указать интервал, в котором заключено значение  $E_h$ ). Впрочем, поскольку вырождение системы уравнений баланса является следствием только технических особенностей ЭВМ, равновесное значение  $E_h$  рассмотренной системы вообще не может быть рассчитано на данной машине без привлечения какой-либо дополнительной информации.

На практике вырождение системы ограничений происходит достаточно редко, а именно в резко восстановительной или окислительной обстановке, поэтому  $E_h$  системы, как правило, легко рассчитывается. Возможно, поэтому исследователи, моделирующие геохимические процессы на ЭВМ, часто переоценивают точность значения  $E_h$ , полученного путем расчета. Следует помнить, что для закрытых физико-химических систем значение окислительно-восстановительного потенциала весьма чувствительно к погрешностям валового состава, особенно кислорода и водорода, мольные количества которых в водосодержащих системах часто на много порядков превосходят количества элементов переменной валентности. Иногда абсолютная погрешность представления количеств  $H_2$  и  $O_2$  оказывается даже больше, чем количество окисляемого компонента, и в этом случае рассчитанное значение  $E_h$  оказывается абсолютно недостоверным. Хотя использование уравнения электронейтральности позволяет несколько повысить точность расчета реакций окисления-восстановления, радикальное решение проблемы получения  $E_h$  с высокой точностью требует отдельного рассмотрения.

#### СОВМЕЩНОСТЬ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА МАСС

Приведем еще один аргумент в пользу обязательного включения уравнения электронейтральности в систему уравнений баланса масс. Для того чтобы система ограничений (состоящая из уравнений баланса и условий неотрицательности мольных количеств зависимых компонентов) описывала допустимое множество составов, необходимо, чтобы она была совместной. Например, если стехиометрия уравнения баланса заряда мо-

жет быть представлена как линейная комбинация уравнений баланса вещества, эта же линейная комбинация их свободных членов дает валовый заряд системы. Если вычисленный таким образом валовый заряд окажется нулевым, это означает, что система балансовых уравнений линейно зависима, т. е. необходимо выбрать ее независимую подсистему. Если же валовый заряд отличен от нуля, система ограничений несовместна (другими словами, множество допустимых составов пусто), а поставленная задача не имеет решения. Этот пример показывает, какое значение имеет валовый состав для совместности системы ограничений.

В большинстве существующих алгоритмов расчета равновесий совместность системы ограничений предполагается, однако это предположение не подкреплено соответствующим алгоритмическим и программным обеспечением. Поэтому стехиометрически зависимое уравнение электронейтральности исключается пользователем из системы ограничений «вручную», т. е. на этапе подготовки задачи к счету. В результате возможная ошибка в задании валового состава не обнаруживается. Например, состав морской воды, использованный многими исследователями в качестве контрольного примера [1, 6, 7], содержит значительный дисбаланс заряда. Однако даже если раствор содержит ионы с элементами переменной валентности и уравнение электронейтральности включается в систему ограничений задачи, это не гарантирует совместности системы ограничений во всех случаях. Так, валовый состав мультисистемы водный раствор — твердые фазы, приведенный в [4] в качестве «контрольной тестовой задачи», имеет значительный положительный заряд, который не может быть скомпенсирован, даже если все имеющееся в системе железо (единственный элемент переменной валентности) перевести в двухвалентное состояние. В данном случае вырождение системы ограничений (из-за чего уравнение электронейтральности было исключено авторами работы) произошло только потому, что множество допустимых составов этой задачи пусто, однако этот факт остался незамеченным. Из этих примеров видно, что проверка совместности системы ограничений (обязательно включающей уравнение электронейтральности) является необходимым элементом алгоритма расчета равновесий.

## ВЫВОДЫ

Достоверность результатов численного моделирования равновесного состояния водосодержащих геохимических систем в значительной степени зависит от методики учета условия электронейтральности. Алгоритм и программа расчета равновесного состава, ориентированные на универсальное применение в гидрогеохимии, должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Алгоритм должен предусматривать обязательное включение уравнения электронейтральности в систему ограничений задачи.

2. Перед расчетом равновесного состава должна проверяться совместность системы ограничений, т. е. непустота множества допустимых составов.

3. При каждой смене фазового состава или набора зависимых компонентов системы должна заново проверяться линейная независимость ограничений и при необходимости выбираться независимая подсистема уравнений баланса, обеспечивающая максимальную точность расчета.

4. В случае вырождения итерационного процесса, связанного с «исчезновением» всех окисленных или восстановленных форм, расчет должен продолжаться после удаления из стехиометрической матрицы «исчезнувших» зависимых компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
2. Карпов И. К., Лашкевич Г. И. В кн.: Физикохимия эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 181.
3. Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. Методы линейной алгебры в фи-

- зической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.
4. Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 132 с.
  5. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
  6. Garrels R. M., Thompson M. E. Amer. J. Sci., 1962, v. 260, № 1, p. 57.
  7. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
19.IV.1984

## USING OF EQUATION OF ELECTRONEUTRALITY IN CALCULATIONS OF EQUILIBRIUM COMPOSITION OF GEOCHEMICAL SYSTEMS

*SHVAROV Yu. V.*

It was shown that application of numerical methods of minimization of the free energy of the water-containing geochemical systems demands the obligatory including of equation of electroneutrality into the problem constraints. A method of taking into account the electroneutrality equation in the procedure of calculation of the equilibrium composition by the minimization technique has been argued. Requirements to algorithms and programs oriented to the universal application in hydrogeochemistry have been formulated being the consequences of the supposed method.