

ББК 26.22

М 54

УДК 556.3.01.001.57:540.4 (+556.3.06:540.4)

Авторы: С. Р. Крайнов, Ю. В. Шваров, Д. В. Гричук, Е. В. Добровольский, Г. А. Соломин, М. В. Борисов, Б. Н. Рыженко, Л. И. Матвеева, В. И. Лялько, В. М. Швец

Рецензент д-р геол.-минер. наук В. А. Мироненко

### **Крайнов С. Р. и др.**

**М54** Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии/С. Р. Крайнов, Ю. В. Шваров, Д. В. Гричук и др.— М.: Недра, 1988.— 254 с.: ил.

**ISBN 5—247—00115—X**

Рассмотрены новые гидрогеологические, гидрогеохимические и физико-химические методы, позволяющие моделировать процессы формирования химического состава подземных вод и прогнозировать их качество в естественных и нарушенных деятельностью человека условиях. Описаны два пути моделирования и прогнозирования гидрогеохимических явлений: первый путь основан на принципах равновесной химической термодинамики; второй — физико-химической гидродинамики и кинетики. Изложены методы расчета химического состава подземных вод в различных гидрогеологических условиях.

Для гидрогеологов и геохимиков, занимающихся изучением подземных вод.

**М**  $\frac{1904060000-042}{043(01)-88}$  135—88

**ББК 26.22**

**ISBN 5—247—00115—X**

© Издательство «Недра», 1988

компонентов реальных растворов, обеспечивают выпуклость получаемых таким образом аппроксимаций потенциалов. Строгое решение этого вопроса возможно только на основе изучения свойств математических моделей реальных растворов, заданных выражениями для коэффициентов активности их компонентов. Однако таких работ нет; не доказана, например, выпуклость свободной энергии водного раствора, описываемой моделью Дебая—Хюккеля. Впрочем, предположение о выпуклости потенциала (точнее его представления в математической модели) водного раствора не слишком большой минерализации или газовой смеси большинства веществ кажется правдоподобным.

В то же время существуют природные растворы, для которых экспериментально установленные свободные энергии не являются выпуклыми функциями; таковы, например, расслаивающиеся растворы. Если экспериментально определенные коэффициенты активности для компонентов расслаивающегося раствора ввести в модель, то рассчитываемый по такой модели «потенциал» не будет выпуклым и может при определенных условиях иметь несколько изолированных локальных минимумов. В действительности, конечно, такая ситуация невозможна, а рассматриваемая модель есть пример ошибочно поставленной задачи. Если требуется моделировать систему, содержащую раствор с невыпуклым потенциалом, то нужно включать в математическую модель системы необходимое число «дубликатов» такого раствора. Это создает возможность возникновения в системе, если это необходимо, нескольких растворов с одинаковым набором компонентов (но имеющих различные концентрации), которые совместно обеспечивают выпуклость потенциала системы, как это происходит в природе.

В дальнейшем будем считать, что замечания, сделанные в этом разделе, учтены при формировании математической модели химической системы. Это позволит по-прежнему называть минимизируемую функцию потенциалом системы (хотя, строго говоря, это потенциал модели) и считать ее выпуклой функцией мольных количеств зависимых компонентов.

### Открытые системы. Существование равновесия

Допустимое множество составов закрытых термодинамических систем ограничено, поэтому всегда существует точка этого множества, в которой целевая функция достигает минимума. Если же имеем дело с моделью открытой системы, для которой допустимое множество неограниченно (см. рис. 8, б), то нельзя заранее утверждать, что минимум потенциала системы достигим на этом множестве, поскольку целевая функция может в принципе неограниченно убывать при удалении точки состава от начала координат. Эта ситуация интерпретируется следующим образом: приближение к равновесному состоянию происходит одновременно с неограниченным поглощением (и благодаря ему) одного или нескольких вполне подвижных компонентов из внешней среды. Например, если для открытой системы, содержащей водный раствор, парциальное давление вполне подвижного  $H_2O$  (газ)

задано бóльшим, чем давление насыщенного пара над чистой водой, то равновесие в этой системе никогда не установится, так как количество воды в системе будет неограниченно возрастать. Ясно, что постановка такой задачи ошибочна, однако в общем случае, когда число вполне подвижных компонентов велико, а их стехиометрический состав сложен, ответ на вопрос о существовании равновесия не столь очевиден.

В природе, разумеется, описанная ситуация невозможна, так как представление о внешней среде как о неограниченном резервуаре компонентов с неизменным химическим потенциалом — математическая абстракция. Тем не менее модели открытых систем канонического типа настолько удобны для теоретического и численного анализа, что возможность неограниченного «поглощения» системой вполне подвижных компонентов не является достаточной причиной для отказа от этой концепции. В самом деле, если равновесие в модели открытой системы достигается, то никаких противоречий не возникает. Если же при расчетах обнаруживается, что объем открытой системы неограниченно возрастает, то это свидетельствует о дефектах самой модели системы: неправильном выборе вполне подвижных компонентов, некорректном задании их химических потенциалов, ошибках в стехиометрии, энергиях и т. д.

Аналогичная проблема возникает и при расчетах равновесных составов систем, включающих одновременно растворы и фазы постоянного состава. Как уже указывалось, фазы постоянного состава в отношении вычислительных процедур отличаются от вполне подвижных компонентов только наличием условия неотрицательности мольных количеств. В то же время их мольные количества могут быть найдены только после определения составов равновесных с ними растворов. Поскольку расчет составов растворов — итеративный процесс, очевидно, на время выполнения этих итераций ограничение неотрицательности количеств фаз постоянного состава перестает действовать. Тем самым в процессе расчета составов растворов они (растворы) фактически рассматриваются как открытые относительно фаз постоянного состава. Следовательно возможны такие ассоциации фаз постоянного состава, для которых составы равновесных с ними растворов не могут быть найдены по изложенным выше причинам. Можно, конечно, вычислять количества фаз постоянного состава и проверять их отрицательность на каждой итерации, как это делается в некоторых программах, однако этот способ также неудовлетворителен, поскольку при этом можно ошибочно удалить из системы фазу, количество которой стало отрицательным лишь случайно, т. е. на каком-то промежуточном этапе решения нелинейной системы уравнений.

Из приведенных соображений очевидна необходимость в численном критерии, позволяющем до начала основных вычислений предсказать, существует ли решение задачи расчета равновесия в открытой химической системе. Итак, пусть наша задача имеет вид: найти  $\min K(\bar{n})$  при ограничениях

$$\sum_j a_{ij} = b_i, \quad n_j \geq 0 \quad (i = 1, \dots, m; \quad j = 1, \dots, n), \quad (56)$$

где  $K$  — потенциал Коржинского;  $m$  — число инертных компонентов системы;  $n$  — число зависимых компонентов;  $a_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты, выражающие составы зависимых компонентов через инертные;  $b_i$  — валовые количества инертных компонентов. Так как система предполагается открытой, допустимое множество  $D$  ее составов, определяемое условиями (56), может оказаться неограниченным. Математически неограниченность множества  $D$  означает, что для любого числа  $M$  найдется такой состав системы  $\bar{n}$  (вектор), удовлетворяющий условиям (56), что будет выполняться неравенство  $\sum n_j > M$ . Физически это значит, что система может неограниченно поглощать вполне подвижные компоненты, увеличивая тем самым свой объем.

При выводе критерия существования решения задачи (56) будем пользоваться свойством выпуклости потенциала  $K$ . Это следует из того, что данный потенциал есть сумма двух выпуклых функций — свободной энергии  $G$  и линейной функции.

Из непрерывности функции  $K$  следует, что она достигает минимума на любом ограниченном замкнутом множестве, т. е. задача (56) всегда имеет решение, если множество  $D$  ограничено и непусто. Если же множество  $D$  неограничено, то минимум функции  $K$  может не достигаться из-за непрерывного уменьшения потенциала, когда вектор  $n$  стремится к бесконечности.

Пусть множество  $D$  неограничено (рис. 9). Добавим к системе ограничений (56) еще одно уравнение  $\sum n_j = N$  (где  $N$  — некоторое достаточно большое число). Это дополнительное ограничение «вырезает» в множестве  $D$  подмножество составов, сумма молей которых фиксирована и равна  $N$ . Обозначим это подмножество через  $D_N$ . Из неограниченности и линейной связности множества  $D$  следует, что существует такое минимальное число  $N_0$ , что для любого числа  $N$ , удовлетворяющего условию  $N \geq N_0$ , множество  $D_N$  непусто. Кроме того, все множества  $D_N$  ограничены, откуда следует, что в каждом из рассматриваемых сечений существует точка  $\bar{n}_N^*$ , в которой достигается минимум  $K(\bar{n})$  при ограничениях

$$\sum a_{ij}n_j = b_i, \quad \sum n_j = N, \quad n_j \geq 0. \quad (57)$$

Обозначим через  $L$  множество точек  $\bar{n}_N^*$  для всех значений  $N \geq N_0$  (см. рис. 9). Линия  $L$  состоит из точек, в которых достигается мини-

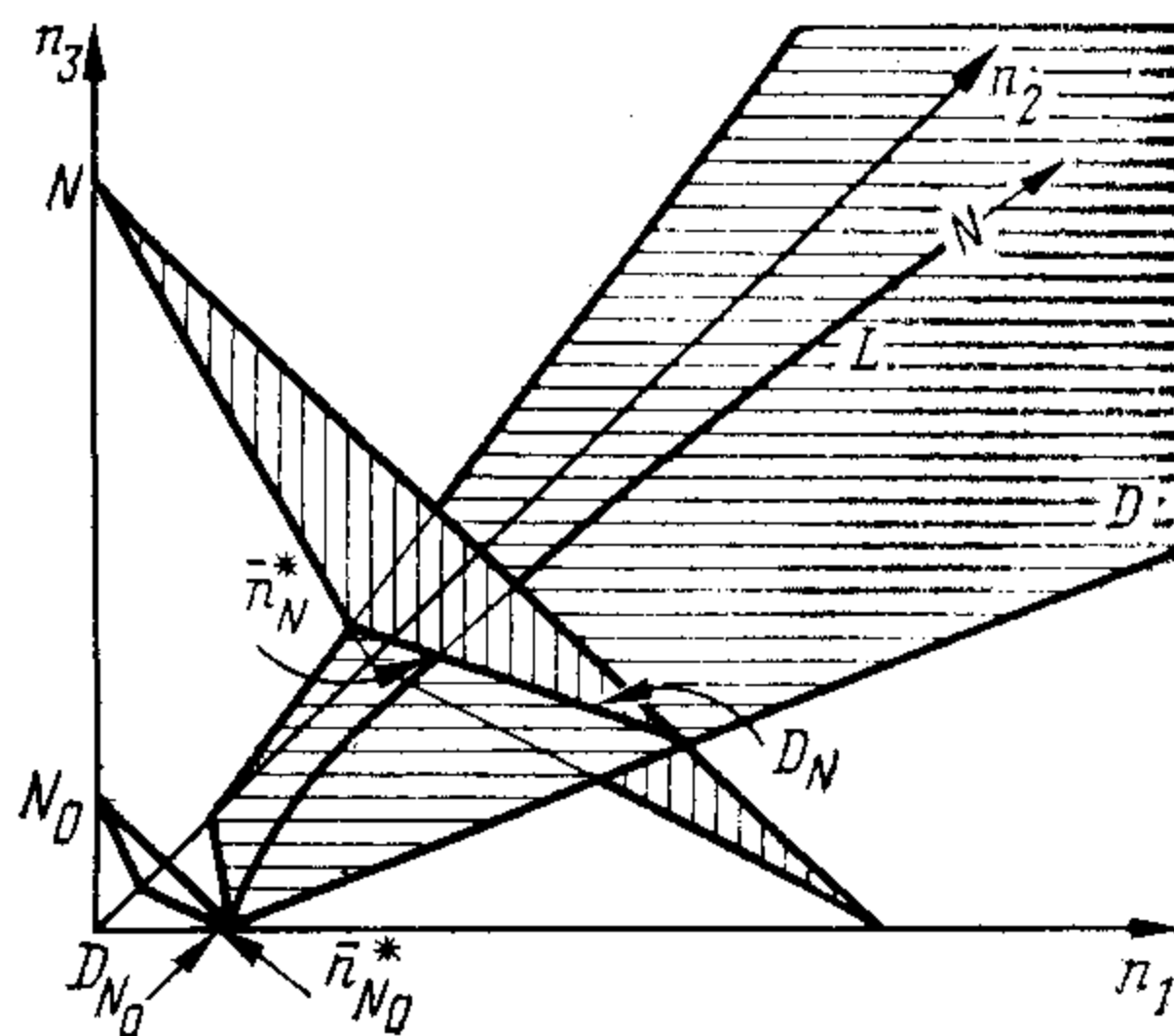


Рис. 9. Схема для определения линии минимальных потенциалов:  $D$  — неограниченное множество допустимых составов;  $D_N$  — пересечение множества  $D$  с плоскостью  $\sum n_j = N$ ;  $\bar{n}_N^*$  — точка минимума потенциала на множестве  $D_N$ ;  $L$  — линия, образованная точками  $\bar{n}_N^*$  для всех  $N \geq N_0$

мум потенциала  $K$  на каждом сечении, поэтому  $L$  можно назвать линией минимальных потенциалов. Величину минимального потенциала на сечении, соответствующем каждому значению  $N$ , обозначим через  $K^*(N)$ . Другими словами, положим по определению  $K^*(N) = K(\bar{n}_N^*)$ . Тогда из выпуклости потенциала  $K$  на множестве  $D$  следует выпуклость функции  $K^*(N)$ , определенной на линии  $L$ . В этом можно убедиться, воспользовавшись определением выпуклости (55). Исследование характера изменения потенциала системы вдоль линии  $L$  позволяет судить о возможности существования решения задачи (56). Ответ на этот вопрос зависит от того, как ведет себя потенциал  $K$ , определенный на  $L$ , когда общее число молей компонентов системы неограниченно возрастает, или, другими словами, каков предел функции  $K^*(N)$  при  $N \rightarrow \infty$ .

Рассмотрим следующее преобразование функции  $K$ , использующее ее однородность:

$$K(\bar{n}) = \sum_j n_j \mu_j = N \sum_j \frac{n_j}{N} \mu_j,$$

где  $\mu_j = \partial K / \partial n_j$ . Введя обозначения  $\tilde{K} = K/N$  и  $x_j = n_j/N$ , получим  $\tilde{K}(\bar{x}) = \sum_j x_j \mu_j$ . Теперь, разделив все уравнения в ограничениях (57) на константу  $N$ , можно найти удельный потенциал состава  $\bar{n}_N^*$  как решение задачи минимизации  $\tilde{K}(\bar{x})$  при ограничениях

$$\sum_j a_{ij} x_j = b_i/N, \quad \sum x_j = 1, \quad x_j \geq 0. \quad (58)$$

Определенный таким образом удельный потенциал  $\tilde{K}(\bar{x}_N^*)$  связан с потенциалом  $K$  в точке  $\bar{x}_N^*$  очевидным соотношением

$$K^*(N) = N \tilde{K}(\bar{x}_N^*). \quad (59)$$

Поскольку значение удельного потенциала непрерывно зависит от правых частей ограничений (58), предел, к которому стремится его значение  $\tilde{K}^*(N)$  при  $N \rightarrow \infty$ , является решением следующей задачи, полученной из (58) предельным переходом: найти  $\min \tilde{K}(\bar{x})$  при ограничениях

$$\sum_j a_{ij} x_j = 0, \quad \sum x_j = 1, \quad x_j \geq 0, \quad (60)$$

Обозначим минимальное значение удельного потенциала, полученного в результате решения задачи (60), через  $\tilde{K}_\infty^*$ . Если значение  $\tilde{K}_\infty^* > 0$ , то в соответствии с формулой (59) получаем, что  $K^*(N) \rightarrow +\infty$  при  $N \rightarrow \infty$ . Так как  $L$  — линия минимальных потенциалов, то при движении «в бесконечность» в области  $D$  по любой другой траектории значение функции  $K(\bar{n})$  будет возрастать еще

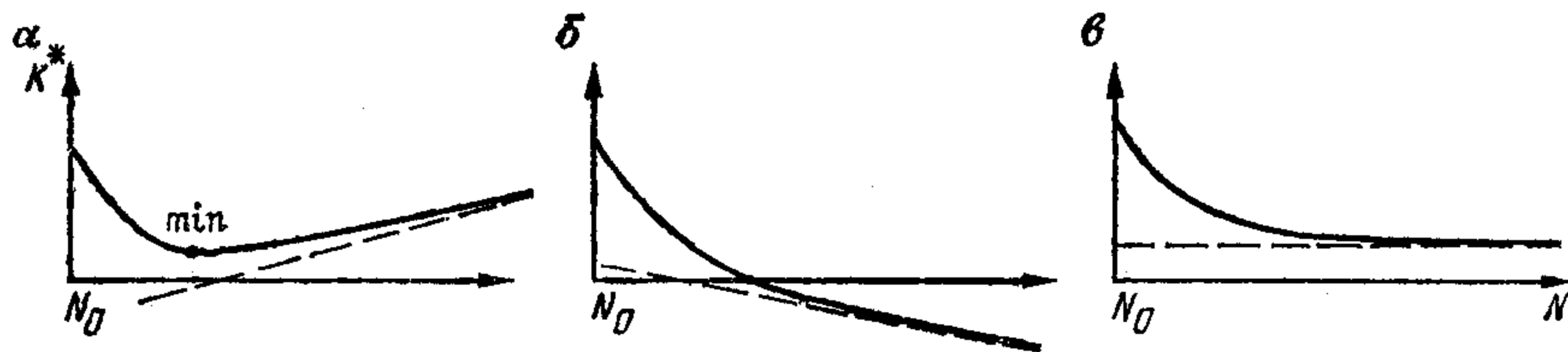


Рис. 10. Графики изменения значений функции  $K^*(N)$  вдоль линии  $L$  при различных значениях  $\bar{K}_\infty^*$ :

$a$  — минимум  $K(\bar{n})$  существует в конечной области ( $\bar{K}_\infty^* > 0$ );  $б, в$  — минимум  $\bar{K}(n)$  не достигается ( $б - \bar{K}_\infty^* < 0, в - \bar{K}_\infty^* = 0$ )

быстрее. Отсюда следует, что функция  $K$  имеет минимум в конечной области (рис. 10,  $a$ ). Если  $\bar{K}_\infty^* < 0$ , то из формулы (59) получим, что  $K^*(N) \rightarrow -\infty$  при  $N \rightarrow \infty$ . В этом случае линия  $L$  непосредственно указывает ту траекторию, при движении по которой потенциал системы неограниченно убывает, что означает отсутствие решения исходной задачи (рис. 10,  $б$ ). При  $\bar{K}_\infty^* = 0$ , как показывает более тщательное рассмотрение, решение исходной задачи также отсутствует (рис. 10,  $в$ ).

Итак, критерий существования равновесного состава открытой химической системы формулируется следующим образом. Для проверки существования решения задачи (56) следует рассмотреть вспомогательную задачу (60). Если система ограничений задачи (60) несовместна, то решение исходной задачи существует (несовместность ограничений вспомогательной задачи означает ограниченность области  $D$ ). Если же система ограничений задачи (60) совместна, то существует минимальное значение  $\bar{K}_\infty^*$ , являющееся решением этой задачи. Тогда решение исходной задачи (56) существует при  $\bar{K}_\infty^* > 0$  и не существует при  $\bar{K}_\infty^* \leq 0$ .

Рассмотрим, как практически формируется вспомогательная задача на примере системы, описанной в начале этого раздела: водный раствор, открытый относительно водяного пара. Рассматриваемый раствор может содержать много различных ионов и комплексов, однако всеми частицами этого раствора, включающими в свой состав хотя бы один химический элемент, отличный от водорода или кислорода, можно пренебречь. Действительно, в правой части ограниченного баланса в (60) заданы нули для всех стехиометрических единиц, поэтому и мольные количества указанных зависимых компонентов для этой задачи не могут быть отличными от нуля. Итак, существование равновесия в рассматриваемой системе должно проверяться путем минимизации потенциала Коржинского для раствора, содержащего следующие зависимые компоненты:  $H_2O_{(ж)}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2^0$  и  $O_2^0$  со стандартными энергиями  $G_0, G_1, \dots, G_4$ , соответственно. Пусть химический потенциал вполне подвижного  $H_2O_{(г)}$  равен  $\mu_0$ :

	$H_2O_r$	$H_2O_{ж}$	$H^+$	$OH^-$	$H_2^0$	$O_2^0$
О	1	1	0	1	0	2
Н	2	2	1	1	2	0
Заряд	0	0	1	-1	0	0
$G_j^0$	$\mu_0$	$G_0$	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$

Перейдем к потенциалу Коржинского, выполнив шаг жорданова исключения и преобразовав целевую функцию по Лежандру:

	$H_2O_r$	$H_2O_{ж}$	$H^+$	$OH^-$	$H_2^0$	$O_2^0$
$H_2O$	1	1	0	1	0	2
Н	0	0	1	-1	2	-4
Заряд	0	0	1	-1	0	0
$K_j^0$	0	$G_0 - \mu_0$	$G_1$	$G_2 - \mu_0$	$G_3$	$G_4 - 2\mu_0$

Теперь для того, чтобы предсказать возможность существования решения исходной задачи, необходимо найти минимум потенциала  $K = \sum_{j=0}^4 \mu_j n_j$ . Стандартные потенциалы компонентов  $K_j^0$  получены в последней строке матрицы при ограничениях, имеющих в соответствии с (60) следующий вид:

	$H_2O_{ж}$	$H^+$	$OH^-$	$H_2^0$	$O_2^0$	Свободные члены
Н	0	1	-1	2	-4	0
Заряд	0	1	-1	0	0	0
	1	1	1	1	1	1
$K_j^0$	$G_0 - \mu_0$	$G_1$	$G_2 - \mu_0$	$G_3$	$G_4 - 2\mu_0$	

Эта задача принципиально не отличается от обычных задач расчета равновесного состава, поэтому она решается с помощью того же алгоритма, который используется для выполнения основной задачи. Вспомогательная задача для проверки существования равновесия, как правило, значительно проще исходной, так как содержит меньше неизвестных и ограничений. Однако требуется, чтобы используемый для ее решения алгоритм обладал возможностью определения «лишних» переменных и исключения их из рассмотрения, а также удаления возникающих при этой операции линейно зависимых ограничений.