

УДК 550.42

# АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ЧИСЛЕННОГО РАВНОВЕСНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 1999 г. Ю. В. Шваров

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова**Геологический факультет**119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 11.12.97 г.

Предлагается способ алгоритмического описания динамических моделей геохимических процессов. Предполагается, что моделируемый процесс может быть аппроксимирован последовательностью равновесных состояний геохимической системы. Под моделью процесса понимаются правила перехода от одного равновесного состояния к другому, причем последние могут различаться как составами, так и значениями температуры, давления и потенциалов вполне подвижных компонентов. На примере работы пакета HCh термодинамического моделирования продемонстрированы способы реализации нескольких моделей от “степени протекания реакции” до “последовательных проточных реакторов”. Предложенный способ описания динамических моделей ориентирован на исследователей, не являющихся специалистами в области программирования.

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование давно уже стало одним из обычных методов исследования в геохимии. Благодаря росту производительности персональных компьютеров и созданию для них многочисленных программ, позволяющих эффективно рассчитывать равновесные составы химических систем, по сложности приближающихся к природным, термодинамическое моделирование стало доступным практически каждому исследователю. Кроме простого изучения равновесных состояний геохимических систем методы термодинамического моделирования позволяют также исследовать и некоторые типы динамических процессов, допускающих представление в виде последовательности равновесных состояний некоторой термодинамической системы. Примерами такого рода моделей могут служить известные модели “степени протекания реакции” [1] или “последовательные проточные реакторы” [2, 3].

По-видимому, для многих природных геохимических процессов возможно построение таких равновесных динамических моделей, которые описывают их с достаточной степенью точности и детальности, даже если сами процессы не являются, строго говоря, равновесными. Однако выбор исследователем той или иной модели часто определяется не свойствами изучаемого объекта и не желаниями исследователя, а имеющимися в его распоряжении моделирующими программами. В результате исследователь, имеющий собственную концептуальную модель процесса, но не располагающий компьютерной программой, реа-

лизующей эту модель, вынужден либо моделировать процесс “вручную”, привлекая существующее матобеспечение лишь для расчета его отдельных точек, либо разрабатывать специальный проект по созданию соответствующего матобеспечения. Поскольку оба из этих путей требуют значительных финансовых и временных затрат, особенно большого разнообразия равновесных динамических моделей в геохимии не наблюдается.

Целью работы, результатам которой посвящена настоящая статья, являлось создание математического обеспечения для IBM PC AT, делающего возможным эффективное моделирование природных и технологических химических процессов, протекающих с участием водного раствора, газовой смеси, а также твердых и жидких (не водных) растворов и чистых фаз в закрытых и открытых химических системах. В данной статье предлагается способ описания химически реагирующих динамических систем, который позволяет охватить широкий класс практически решаемых задач, и в то же время отличается простотой реализации и легкостью его включения в существующие пакеты программ, применяемых для термодинамических расчетов. Этот способ апробирован и включен в разработанный нами ранее пакет HCh термодинамического моделирования<sup>1</sup>. Одним из основных требований к методике описания динамических моделей являлось условие ее простоты и доступности для исследователей, не являющих-

<sup>1</sup> Пакет получил свое название как аббревиатура слова HydroChemistry, так как первоначально разрабатывался для нужд гидрохимии.

ся специалистами в области программирования, но желающих применять в своих исследованиях собственные концептуальные модели динамических процессов. Это условие только кажется внутренне противоречивым – описываемый в данной работе подход позволяет пользователю строить различные равновесные модели динамических процессов, пользуясь одним и тем же инструментом – пакетом HCh термодинамического моделирования.

### НCh: ПАКЕТ ПРОГРАММ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Возможность построения пользователем собственной локально-равновесной модели динамического процесса реализуется в пакете HCh в специальном модуле. Этот модуль не является независимым от других модулей, так как использует стехиометрическую, термодинамическую и другую информацию о моделируемой системе, поэтому перед его подробным описанием необходимо дать краткую характеристику всего пакета, схема функционирования которого представлена на рис. 1.

Пакет HCh состоит из трех основных частей: базы термодинамической информации UNITHERM, содержащей параметры веществ (компонентов водного раствора и чистых веществ – газов, минералов и жидкостей), необходимые для вычисления их свободных энергий; программы MAIN, предназначенной для организации всего вычислительного процесса (формирования файлов описания химических систем, форматов исходных данных и самих этих данных, являющихся исходными для расчетов равновесий, и так далее); и программы GIBBS, выполняющей расчет равновесного состава в данной системе, используя в качестве критерия равновесия условие минимума свободной энергии системы (необходимая для этого термодинамическая информация берется программой непосредственно из базы данных).

База термодинамических данных UNITHERM управляется независимой одноименной программой и включает в себя термодинамические свойства воды, водных частиц и чистых фаз – газов, жидкостей и твердых веществ. Для описания термодинамических свойств воды используется модель Хаара–Галлахера–Келла [4], водные частицы могут быть описаны как моделью Хелгесона–Киркхама–Флауэра [5, 6], так и моделью комплексообразования Рыженко–Брызгалина [7, 8]. Свойства остальных компонентов базы данных описываются в основном уравнениями их теплоемкости (допускается до четырех фазовых переходов). Допустимый диапазон температуры и давления при моделировании водосодержащих систем определяется областью применимости использу-

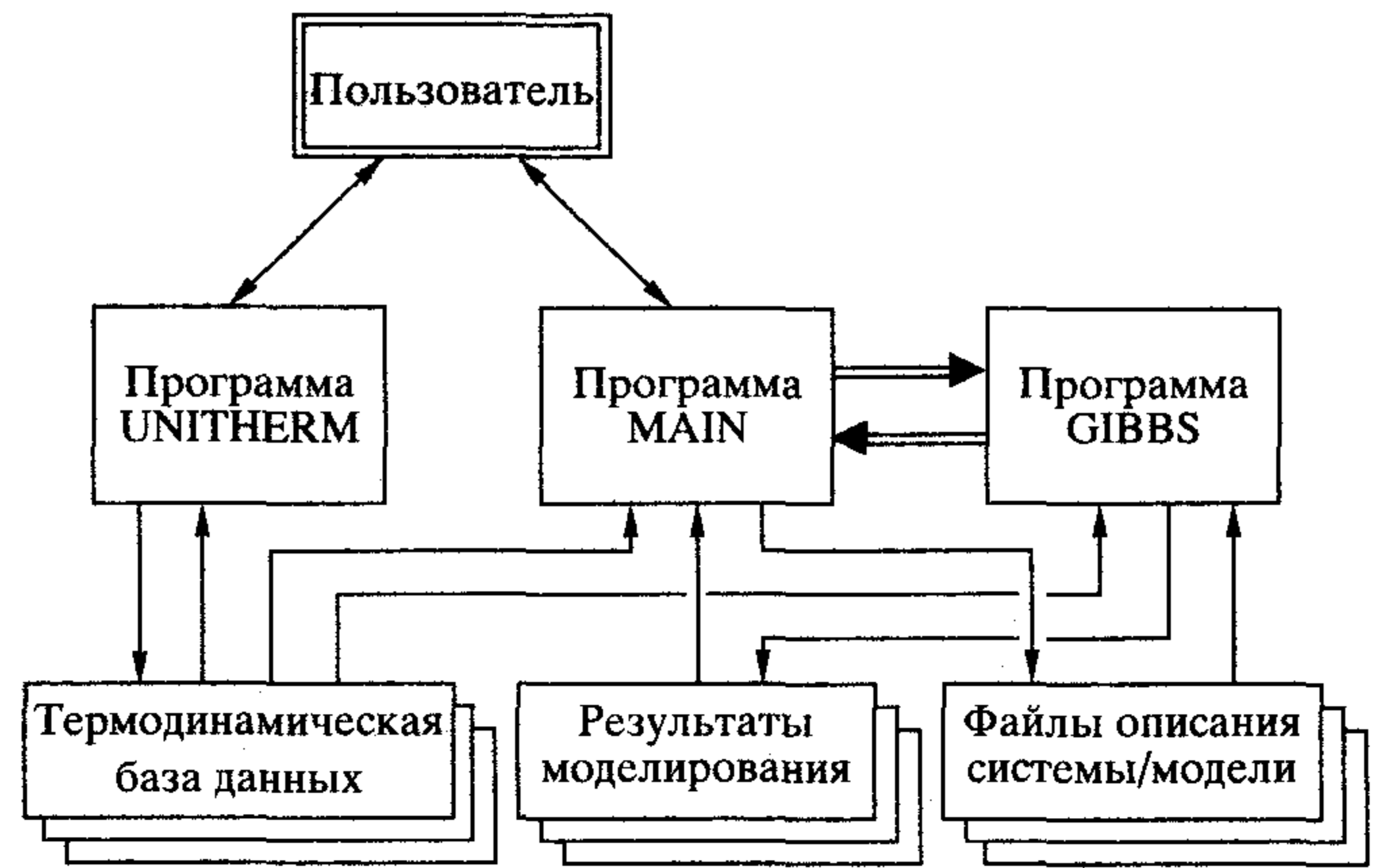


Рис. 1. Взаимодействие компонентов пакета HCh. Простые стрелки показывают направление передачи информации, двойные – передачи управления.

емых моделей и составляет 0–1000°C и 1–5000 бар. Программа UNITHERM обладает простым и удобным интерфейсом и позволяет пользователю создавать собственные базы данных, ориентированные на конкретные приложения.

Для расчета равновесного состава химической системы программе GIBBS необходимы, как минимум, два файла: файл типа System, содержащий стехиометрию всех возможных в системе фаз и компонентов растворов (создается программой MAIN на основе информации из базы данных UNITHERM), а также параметры, необходимые для учета неидеальности их свойств; и файл типа Blank, содержащий форматы данных, используемых для задания валового состава системы (создается программой MAIN в диалоге с пользователем) – типы вполне подвижных компонентов, список образующих веществ, единицы, в которых задаются их количества. При задании файла типа Blank в качестве входного для программы GIBBS, последняя принимает от пользователя с клавиатуры значения температуры, давления и валовые составы системы и для каждого такого состава рассчитывает равновесный состав, т.е. расчеты равновесий происходят в этом случае в интерактивном режиме.

Файлы третьего типа под названием Input могут содержать до трех валовых составов системы (включая, если необходимо, и потенциалы вполне подвижных компонентов). Эти файлы также, как правило, создаются программой MAIN в диалоге с пользователем, хотя имеется возможность и автономного их формирования. Если при запуске программы GIBBS ей передан в качестве входного файл типа Input, программа рассчитывает равновесия для всех представленных в этом файле составов при указываемых пользователем значениях внешних параметров – температуры и давления.

Наконец, еще один тип файла, который может быть передан программе GIBBS в качестве входного, имеет название Control, так как он управляет этой программой, полностью освобождая пользователя от необходимости поддерживать с ней диалог в процессе моделирования. Файлы типа Control также создаются программой MAIN в диалоговом режиме и могут содержать в себе полные описания динамических моделей, разработанных пользователем. Работа программы MAIN по созданию, просмотру, редактированию и другим видам обслуживания управляющих файлов реализуется отдельным модулем, также имеющим имя Control. Предлагаемая нами методика формирования равновесных динамических моделей геохимических процессов может быть достаточно полно проиллюстрирована примерами работы с этим модулем, приведенными ниже.

### Control: МОДУЛЬ ОПИСАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ<sup>2</sup>

Для описания локально-равновесных динамических моделей пользователь пакета NCh, в котором реализована предлагаемая методика, использует весьма небольшое количество средств – выражения и условия. Выражения позволяют задавать формулы (с использованием всех арифметических операций и функций) для вычисления температуры, давления, потенциалов вполне подвижных компонентов (для открытых систем) и валовых составов системы, т.е. всех параметров равновесия. Выражения могут быть как скалярными, так и векторными, в зависимости от типа определяемых ими параметров. Пользователь может включать в выражения любые числовые константы и некоторые переменные, возможный список которых приводится на экране для каждого конкретного случая (описание переменных будет дано ниже). Введенные пользователем с клавиатуры в обычной нотации<sup>3</sup>, выражения преобразуются программой во внутренний код, используя обратную польскую запись, которая в дальнейшем и используется программой для вычислений. Условие представляет собой два выражения, соединенные одним из знаков отношения (равенства или неравенства) и позволяют задавать продолжительность циклического выполнения расчета химических равновесий основным модулем GIBBS.

<sup>2</sup> Разработка метода описания динамических моделей выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 95-05-15491.

<sup>3</sup> При записи алгоритмов знак равенства часто используется для обозначения операции присваивания. Например, запись  $i = i + 1$  означает, что значение переменной  $i$  увеличивается на единицу. Именно в таком смысле следует понимать все последующие формулы вычисления значений переменных и векторов. Однако при записи условий знак равенства имеет свой обычный смысл.

Поскольку моделирование любого процесса (в рамках предлагаемого подхода) заключается в циклическом повторении расчета равновесных составов системы при изменяющихся входных данных, для описания такого вычислительного процесса необходимо использовать понятие цикла. С целью достижения наибольшей простоты и удобства представления расчетного алгоритма пользователю предоставляется на экране графическое изображение цикла, представляющего расчет модели. Пользователь в интерактивном режиме может просмотреть и отредактировать каждый из блоков этого цикла: инициализация, изменение условий, проверка окончания. С целью проиллюстрировать реальную работу пользователя, выполняемую им при формировании алгоритма расчета, на рис. 2 приведена диаграмма цикла в том виде, как она представляется на экране компьютера.

Выбрав на экране нужный блок, пользователь получает возможность установить соответствующие ему параметры модели. Приняв от пользователя данные для каждого блока, программа проверяет их на отсутствие ошибок и, если их не обнаружено, помечает на экране данный блок диаграммы знаком “√”. Ниже приведено полное описание параметров блоков.

• Блок “Инициализация цикла” (Set Initial Composition:  $i = 0$ ):

а) температура (°C): пользователь задает выражение для параметра  $T$ ; здесь можно использовать только числовые константы;

б) давление (бары): задается выражение для параметра  $P$ ; в этом выражении кроме числовых констант можно использовать переменную  $T$ , уже определенную в пункте а;

в) потенциалы вполне подвижных компонентов: могут задаваться как функции  $T$  и  $P$ ; эти выражения не появляются, если моделируемая система закрыта или соответствующие потенциалы уже заданы ранее во входных файлах, описывающих химическую систему;

г) валовый состав системы: задается векторное выражение, описывающее исходный валовый состав в модели. В этом выражении операндами являются векторы, символически представляемые пользователем в виде [1], [2] или [3], где цифра является номером одного из валовых составов, содержащихся во входном файле. В векторных выражениях допускаются умножение векторов на скаляры (числовые константы или переменные), а также сложение векторов.

Примечание: блок инициализации цикла не является обязательным, т.е. в некоторых случаях может не устанавливаться (см. ниже пример 1).

• Блок “Изменение условий” (Recalculate Composition:  $i = i + 1$ ):



а) температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): пользователь задает выражение для вычисления температуры на шаге  $i$ ; в выражении могут использоваться определенные ранее (т.е. на предыдущем шаге) переменные  $T$  и  $P$  (если, разумеется, инициализация цикла не была опущена пользователем), а также переменная  $i$ , являющаяся текущим номером шага; видно, что определение температуры может быть рекуррентным;

б) давление (бары): правила аналогичны таковым для температуры, за исключением того, что переменная  $T$  может применяться в любом случае (так как ее текущее значение уже установлено в пункте а);

в) потенциалы вполне подвижных компонентов (если требуется): допустимые переменные —  $T$ ,  $P$  и  $i$  (текущие значения);

г) валовый состав системы (векторное выражение): помимо векторов [1], [2] и [3] (т.е. “векторов-констант” из входного файла) здесь можно использовать в качестве векторных переменных символы [\*], [A], [S], [L] и [G], обозначающие соответственно валовый состав равновесной системы, полученный на предыдущем шаге расчета, а также валовые составы ее водной, твердой, жидкой (не водной) и газовой частей; это позволяет использовать рекуррентные выражения при переопределении валовых составов системы.

Примечание: рекуррентное вычисление состава системы возможно только в том случае, если шаг инициализации не был опущен пользователем.

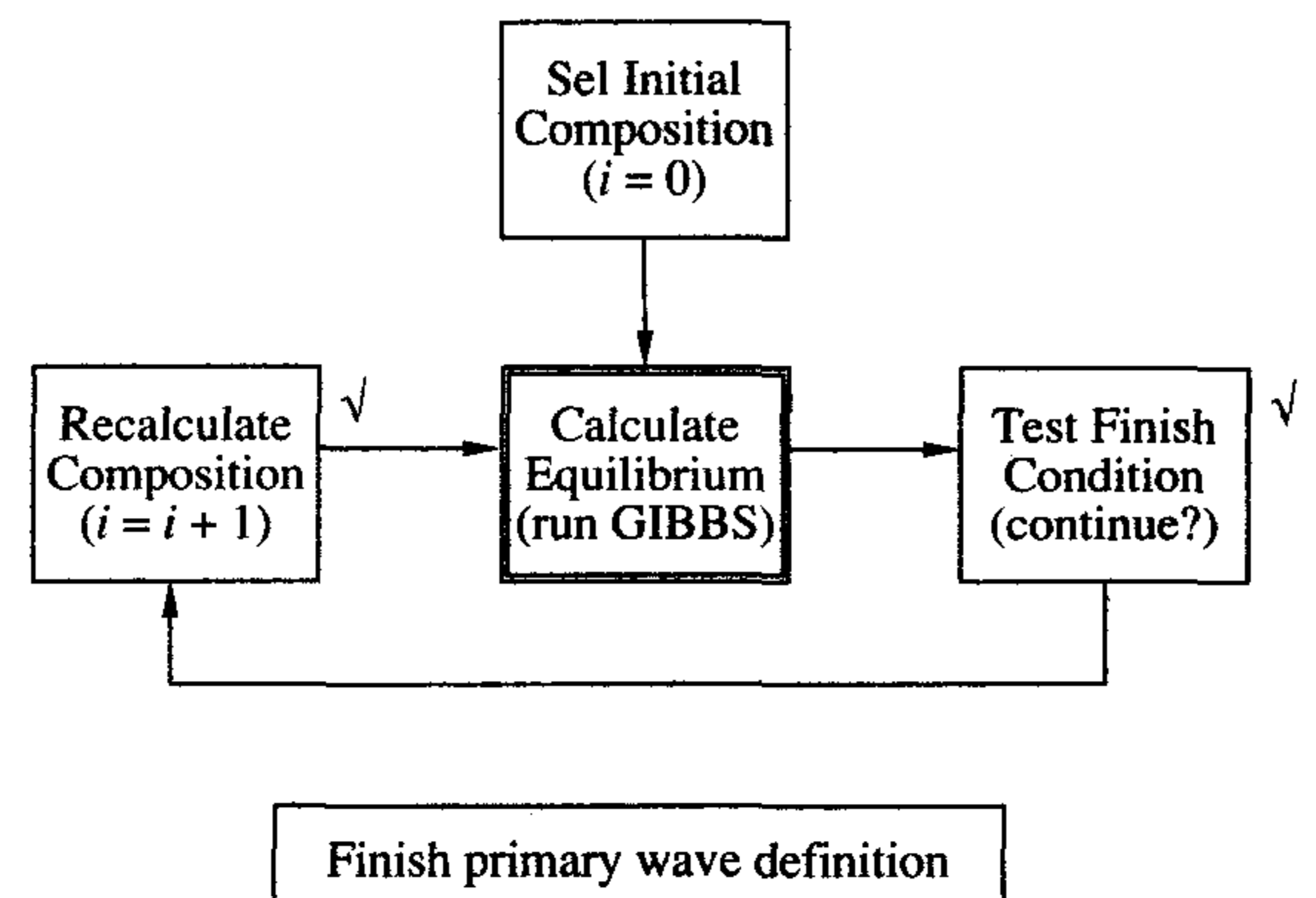
• Блок “Расчет равновесия” (Calculate Equilibrium): предназначен для задания опций (нестандартных режимов) программы GIBBS; обычно он не используется, поэтому здесь не рассматривается.

• Блок “Проверка окончания” (Test Finish Condition): пользователь здесь определяет условие окончания вычислительного процесса; он имеет возможность ввести одно из двух типов условий: либо “продолжать вычисления, пока выполняется условие ...”, либо “прекратить вычисления, когда выполнится условие ...”, где многоточие — вводимое пользователем условие. Задавая условие, пользователь вводит два скалярных выражения, соединенных одним из знаков отношения: “<” (меньше), “<=” (меньше или равно), “=” (равно), “>=” (больше или равно), “>” (больше), “<>” (не равно).

Описанных выше возможностей уже достаточно для построения некоторых типов моделей. Для иллюстрации работы пользователя по описанию моделей и демонстрации этих возможностей приведем два примера.

*Пример 1 (расчет диаграмм, изучение химических взаимодействий методом степени протекания реакции и т.п.).*

Diagram of PRIMARY WAVE computation (N = 0)



This module is developed with the support of RBRF grant # 95-05-15491

Рис. 2. Диаграмма цикла, описывающего алгоритм расчета первичной волны. Пояснения в тексте.

Предположим, что исследователя интересуют результаты взаимодействия водного раствора некоторого состава с заданными горными породами при различных отношениях порода/вода (скажем, от  $10^{-5}$  до  $10^{+5}$  кг породы на 1 кг воды, с шагом в один порядок) при  $T = 300^{\circ}\text{C}$  и  $P = 500$  бар. В этом случае пользователь, подготовив обычным образом файлы, описывающие интересующую его химическую систему, записывает в файл Input два валовых состава: состав водного раствора и состав горной породы (по 1 кг каждый). Теперь он может приступить к формированию управляющего файла (в этом и последующих примерах вся вводимая пользователем информация для наглядности набрана полужирным шрифтом):

• Блок инициализации цикла не используется;

• Блок изменения условий:

**$T = 300$**

**$P = 500$**

**$[*] = [1] + [2] * 10^{(i - 6)}$**

• Блок проверки условия окончания:

**Закончить счет, когда  $i = 11$**

Управляющий файл сформирован полностью; чтобы получить результаты вычислений, достаточно просто передать его программе GIBBS.

Замечание: в примере требуется рассчитать 11 составов, т.е. цикл состоит из 11 шагов. Так как  $i$  (номер шага) изменяется от 1 до 11, в выражении для количества породы показатель степени задан равным  $(i - 6)$ , который, как и требуется, изменяется от  $-5$  до  $+5$ . Если же исследователю необходимо представить этот же интервал с более дробным шагом, например, в полпорядка, показатель степени  $(i - 6)$  следует заменить на  $(i/2 - 5.5)$  и заканчивать счет при  $i = 21$ .

*Пример 2 (процессы, протекающие в неизменяющейся обстановке).*

Примером процесса, протекающего в не изменяющейся обстановке, может служить процесс охлаждения рудоносного раствора, поднимающегося по трещине. Хотя в данном процессе происходит понижение температуры и давления, обстановка не изменяется в том смысле, что процесс можно описать, изучая изменения, происходящие с первой порцией раствора, так как все последующие порции будут проходить те же этапы эволюции, отлагая на стенках трещины те же количества того же вещества (если, конечно, можно пренебречь эффектами химического взаимодействия раствора с вмещающей породой и ранее отложенным в трещине веществом).

Итак, пусть на некоторой глубине при температуре 300°C и давлении насыщенного пара для этой температуры в породу известного состава попала чистая вода и достигла с ней (породой) равновесия. Затем этот раствор (насыщенный по отношению к исходной породе) начинает подниматься по трещине на поверхность и, за счет падения  $T$  и  $P$ , осаждает в ней минеральный груз. Задачей исследователя является определение минерального состава формирующейся жилы. Для решения этой задачи можно записать в файл Input два вектора составов так, чтобы первый задавал чистую воду, а второй – исходную породу (оба по 1 кг). Далее можно приступать к формированию модели (в примере после вводимой пользователем информации приведены наши комментарии; они начинаются с символа “#”):

```

Блок инициализации цикла:
T = 300
P = 0
[*] = [1] + [2] × 100
Блок изменения условий:
T = T-2
P = 0
[*] = [A]
Блок проверки условия окончания:
Продолжать, пока T > 0

```

# Определение состава исходного раствора.  
# Температура на исходной глубине.  
# “0” означает “давление насыщенного пара”.  
# Отношение порода/вода взято равным 100.  
# Определение выпадающих минералов.  
# Шаг уменьшения температуры – 2 градуса.  
# Давл. насыщ. пара для новой температуры.  
# Поднимается только раствор.  
# До полного охлаждения.

Управляющий файл готов; на основе этих инструкций программа GIBBS выдаст последовательность из 150 составов, представляющих (сни-

зу вверх) изменение минерального состава моделируемой жилы.

В общем случае, однако, обстановка в зонах протекания химических реакций может изменяться с течением времени. В результате первого акта взаимодействия (рассчитанного, например, по описанной выше схеме), вообще говоря, происходят изменения химического состава среды протекания реакций, в результате чего последующие акты взаимодействия будут происходить уже в других условиях и могут, следовательно, приводить к другим результатам. Те же соображения справедливы и для каждого последующего акта взаимодействия. Следовательно, создаваемый пользователем алгоритм моделирования процесса должен обеспечивать многократное выполнение расчетной процедуры, аналогичной описанной выше, таким образом, чтобы результаты каждого этапа взаимодействия могли быть использованы для задания исходных условий для следующего этапа. Решение этой проблемы (для пользователя) заключается в описании еще одного – внешнего – цикла, задающего правила использования результатов моделирования предыдущего этапа на последующем. В соответствии с традицией, установившейся среди исследователей, моделирующих гидротермальные процессы, мы будем в дальнейшем называть каждый этап взаимодействия “волной”. Таким образом, описанный выше простой цикл называется “первичной волной” (PRIMARY WAVE), так как он обычно описывает фильтрацию первой порции раствора через еще не измененную породу. Пользователь пакета HCh имеет, кроме этого, возможность описать еще и “вторичную волну” (SECONDARY WAVE), что делается столь же просто и наглядно. Важно иметь в виду, что хотя описание вторичной волны дается лишь один раз, количество таких волн в модели может быть произвольным.

Диаграмма для описания вторичной волны, предоставляемая пользователю на экране, полностью аналогична диаграмме для описания первичной волны (см. выше), за исключением, разумеется, заголовка. Отличия в задании параметров для нее заключаются лишь в увеличении числа переменных, которые можно использовать для вычисления значений выражений (все переменные, допустимые при описании первичной волны, допустимы и здесь). Вот эти дополнительные переменные:

$N$  – номер волны (счет вторичных волн начинается с единицы; первичная волна всегда имеет номер 0); любой параметр системы может быть описан как функция номера волны;

{\*}, {A}, {S}, {L}, {G} – соответственно валовый состав всей системы и ее водной, твердой, жидкой (не водной) и газовой частей, полученные

на том же шаге в предыдущей волне; эти векторы можно использовать лишь для задания валового состава системы.

Еще одно дополнение, необходимое при описании вторичных волн – задание условия окончания моделирования (ограничение числа волн). Оно задается так же, как и условие окончания цикла.

Этих дополнений оказывается достаточно для создания весьма обширного класса динамических моделей процессов, протекающих в изотропной (изначально, разумеется) среде.

*Пример 3 (моделирование методом последовательных проточных реакторов).*

Пусть требуется, например, изучить процесс взаимодействия водного раствора некоторого состава с породой при фильтрации. Для решения этой задачи проще всего записать в файле Input два валовых состава – раствора серной кислоты заданной концентрации и состава исходной породы. Ниже приведено описание соответствующей динамической модели:

Первичная волна

• Блок инициализации

$T = 25$  # Для процесса выбраны  
 $P = 1$  # поверхностные условия  
 $[*] = [1]$  # Исходный раствор.

• Блок изменения:

$T = T$  # Система изотермическая  
 $P = P$  # и изобарическая.  
 $[*] = [A] + [2]$  # Взаимодействие  
 раствор–исходная порода.

• Блок проверки окончания:

Продолжать, пока  $i < 50$  # Пусть 50 блоков  
 достаточно.

Вторичная волна

• Блок ионизации:

$T = 25$  # Температура и давление  
 $P = 1$  # не изменяются.  
 $[*] = [1]$  # Исходный раствор тот же.

• Блок изменения:

$T = T$  # Процесс изотермический  
 $P = P$  # и изобарический.  
 $[*] = [A] + \{S\}$  # Взаимодействие  
 раствор–измененная порода.

• Блок проверки окончания:

Продолжать, пока  $i < 50$  # Вторичная волна  
 не длиннее первичной.

• Ограничение числа волн:

Продолжать, пока  $N < 100$  # Для первоначального  
 ознакомления хватит.

Программа GIBBS, запущенная со сформированным таким образом управляющим файлом, рассчитает более 5000 составов системы, описывающих результаты взаимодействия на различных расстояниях вдоль пути фильтрации (параметр  $i$ ) и при различной длительности воздействия (параметр  $N$ ).

*Пример 4 (учет неоднородности начальных условий и режимов).*

Легко видеть, что возможности вариаций как интенсивных, так и экстенсивных параметров равновесий позволяют строить комбинированные модели с условиями, изменяющимися как в пространстве (параметр  $i$ ), так и во времени (параметр  $N$ ). Более того, если исходная неоднородность среды может быть достаточно просто описана аналитически, то и для таких процессов могут быть без труда построены аналогичные динамические модели. Непрерывные изменения начальных условий и параметров моделей (например, размеров блоков) могут быть легко заданы в рамках предлагаемой методики, так как в выражениях наряду с арифметическими операциями допускается использование функций EXP (показательная функция), LOG (натуральный логарифм) и SQRT (квадратный корень), что позволяет применять не только полиномиальные, но и другие классы аппроксимаций реальных распределений.

Однако геологическая среда не всегда характеризуется непрерывным распределением параметров. Например, резкая смена состава вмещающих пород на пути фильтрации рудоносных растворов может явиться тем геохимическим барьером, который представляет основной интерес для исследователя. Описываемый метод построения динамических моделей предоставляет возможность и для задания таких разрывных функций. В модуле Control эта возможность реализована следующим образом: во всех выражениях в качестве скалярных операндов (наряду с константами и переменными) допускается использование условий, заключенных в скобки. При этом считается, что значение такого операнда равно единице, если условие выполняется, и нулю в противном случае.

Предположим, что до начала фильтрации имеется резкая граница между двумя различными породами, и требуется решить ту же задачу, что и в примере 3 методом проточных реакторов. Для решения этой задачи достаточно произвести следующие модификации модели: 1) добавить в файл Input третий состав, соответствующий новой породе, и 2) в блоке изменения составов для первичной волны заменить выражение  $[A] + [2]$  на следующее:  $[A] + [2] * (i \leq 25) + [3] * (i > 25)$ .

Другим примером неоднородности развития процесса в геохимической системе может служить резкое изменение состава инфильтрующегося



раствора, например смена его источника вследствие тектонической подвижки или (при исследовании процессов реабилитации) прекращения закачки в пласт жидких промышленных отходов. Изменения условий подобного рода также легко моделируются при предлагаемом подходе благодаря тому, что после окончания расчета любой волны пользователь может приостановить вычисления, изменить в файле Input состав воздействующего раствора и затем продолжить расчет модели, используя эти новые параметры.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают всего многообразия динамических моделей, которые могут быть сконструированы пользователем, применяющим описанный здесь аппарат. Хотя сами примеры относятся лишь к моделированию гидротермальных систем, очевидно, что аналогичным образом могут быть построены и модели других процессов, происходящих, например, с участием газов или расплавов, включающих в себя реакции конденсации, кристаллизации, ионного и изотопного обмена и других — лишь бы эти процессы допускали локально-равновесную аппроксимацию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя к настоящему времени в мире создано и эксплуатируется довольно большое число программ, предназначенных для локально-равновесного моделирования динамических процессов, они обладают тем недостатком, что не позволяют пользователю выйти за рамки той конкретной модели, которую они реализуют. Предлагаемый подход позволяет пользователю не только применять в своей практике уже существующие, но и легко создавать новые модели процессов, в том числе такие, о которых автор данной работы, возможно, даже не думал.

Автору не известны работы по созданию обобщенного описания алгоритмов в области термодинамического моделирования динамических процессов. Хотя в [9] было упоминание о том, что в программу "Селектор" введено "бейсико-подобное описание алгоритмов", однако подробностей, связанных с возможностями создания на этой основе динамических моделей, приведено не было. Возможно, разработчики "Селектора" также работают в данном направлении.

Локально-равновесный подход является сейчас наиболее широко применяемым при термодинамическом моделировании геохимических процессов. Постоянно растущее число исследователей, включающихся в такие работы, и связанное с этим все увеличивающееся число идей относительно разных способов локально-равновесной аппроксимации реальных процессов приводит к тому, что разработка необходимого математического обеспечения не успевает за потребностями развития этого направления науки. Описанный в настоящей статье метод позволит, как надеется автор, смягчить остроту этой проблемы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helgeson H.C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1968. V. 32. № 8. P. 853–877.
2. Fritz B. Etude thermodynamique et simulation des reactions entre mineraux et solutions. Application a la geochemie des alterations et des eaux continentales // *Memoire des Sciences Geologiques*. 1975. № 41. Strasbourg. 152 p.
3. Fouillac C., Michard G., Bocquier G. Une methode de simulation de l'evolution des profils d'alteration // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. P. 207–213.
4. Kestin J., Sengers J.V., Kamgar-Parsi B., Levelt Sengers J.M.H. Thermophysical properties of fluid H<sub>2</sub>O // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984. V. 13. № 1. P. 175–183.
5. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV // *Amer. J. Sci.* 1981. V. 281. № 6. P. 1249–1515.
6. Tanger J.W., Helgeson H.C. Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // *Amer. J. Sci.* 1988. V. 288. № 1. P. 19–98.
7. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 160 с.
8. Брызгалин О.В. К возможности оценки термодинамических констант диссоциации электролитов при температурах до 800°C и 5 кбар на основе электростатической модели // *Геохимия*. 1989. № 3. С. 393.
9. Chudenko K.V., Karpov I.K., Bychinski V.A., Kulik D.A. Current status of the SELECTOR software package. Proc. of the 8<sup>th</sup> Int. Symp. on Water-Rock Interaction (WRI-8), 1995, Balkema, Rotterdam. P. 725–727.