

**НCh: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ,
ПРЕДОСТАВЛЯЕМЫЕ Windows**

© 2008 г. Ю. В. Шваров

*Московский государственный университет**Геологический факультет**119992 Москва, Ленинские горы, 1*

Поступила в редакцию 22.04.2007 г.

Необходимость адекватного физико-химического моделирования природных процессов обуславливает постоянное развитие и совершенствование алгоритмов расчета равновесных составов химических систем. Современные компьютерные программы способны рассчитывать химические равновесия в сложных многокомпонентных гетерофазных системах, включающих не только водные растворы и минералы постоянного состава, но и твердые растворы, расплавы, газовые смеси, неводные жидкие растворы и поверхностные комплексы. Созданные к настоящему времени алгоритмы и программы, основанные на принципе минимизации термодинамического потенциала системы, позволяют решать задачи практически любой сложности и моделировать множество химических процессов различной природы, протекающих в изучаемой системе одновременно. Однако, несмотря на значительно расширившиеся за последние годы возможности компьютерных программ и их возросшую доступность для исследователей, доля научных работ в области геохимии, выполненных методами численного моделирования, остается довольно низкой. Это несоответствие, на наш взгляд, связано в значительной степени с тем фактом, что программы физико-химического моделирования часто разрабатываются для решения вполне конкретного круга задач и не обладают гибкостью, необходимой для их адаптации к другой, несколько отличающейся геохимической системе или процессу.

В качестве одного из возможных путей преодоления подобных трудностей нами был предложен простой способ описания алгоритмов физико-химического моделирования, реализованный в пакете НCh [1]. Этот подход, заключающийся в создании пользователем независимого от моделирующей программы описания циклических равновесных расчетов (в специальном файле типа "Control"), показал свою эффективность – с его помощью исследователи могут реализовать свои собственные модели геохимических процессов, не предопределенные в пакете НCh (см., напр., [2]). Однако использование

этого простого метода описания процесса моделирования – лишь частичное решение проблемы, так как далеко не каждая модель может быть описана с его помощью. Например, средствами этого метода нельзя формализовать процесс решения некоторых типов обратных термодинамических или геохимических задач. Таким образом, актуальным является вопрос о предоставлении пользователю программы расчета равновесий возможности полного задания схемы и метода решения его задачи, хотя, конечно, средства такого задания не будут столь простыми, как язык описания динамических моделей "Control".

Вторым фактором, сдерживающим применение разработанного математического обеспечения к моделированию более широкого круга геохимических задач, является разнообразие свойств природных фаз, которое не может быть описано одной или небольшим (но фиксированным) числом термодинамических моделей. Фактически, каждый природный раствор неидеален по-своему, и нет универсальной модели неидеальности, позволяющей описать все особенности их поведения при всех возможных условиях. Более того, даже для водного раствора (главного участника большинства геохимических процессов) не разработано общей модели неидеальности, из-за чего исследователь вынужден, например, применять одну программу для моделирования процессов с участием слабоминерализованных растворов, и другую – для моделирования процессов с участием рассолов. Если же какая-либо геохимическая система включает в свой состав фазу, модель неидеальности которой не реализована программно ни в одном из пакетов, то моделирование такой системы становится попросту невозможной.

Преодолеть рассмотренные выше препятствия на пути к расширению области применения методов термодинамического моделирования в геохимии можно путем специального дизайна моделирующей программы. Для этого программа расчета равновесных составов химической системы должна допускать как возможность подключения к ней пользовательских модулей расчета коэффициентов

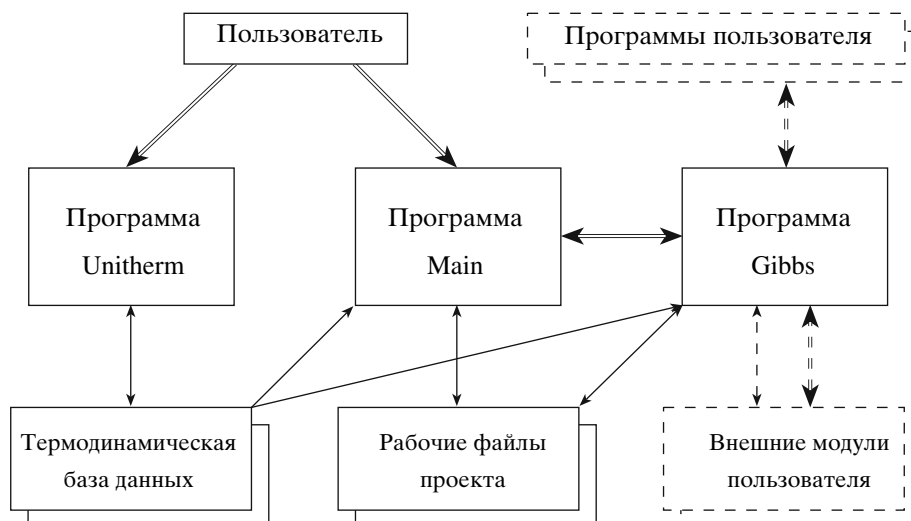


Рис. 1. Схема взаимодействия компонентов пакета НCh для Windows. Простые стрелки указывают направление передачи информации, двойные стрелки – передачи управления. Дополнительные (пользовательские) компоненты показаны пунктиром.

активности для любого раствора (это так называемая открытость программы “снизу”), так и вызова этой программы извне, из программы пользователя, реализующего свой собственный алгоритм моделирования (открытость “сверху”). Обе эти возможности уже были ранее реализованы в пакете НCh [1], однако они не получили широкого применения ([3] – один из редких позитивных примеров) ввиду низкой эффективности системы динамической связи программ в операционной системе DOS. Ситуация радикальным образом изменилась, когда пакет НCh был переписан для ОС Windows, в которой динамическая связь различных программ является основой построения всей операционной системы.

РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ ПАКЕТАМИ ДЛЯ ДВУХ ПЛАТФОРМ

Пакет НCh для Windows сохранил все возможности, предоставляемые его DOS-прототипом, и полностью совместим с ним по данным. Последнее означает, что, перейдя на Windows-версию, пользователь может немедленно продолжить работу по моделированию, используя все накопленные им файлы, включая базу термодинамических данных Unitherm. Новый графический интерфейс пакета и принципы организации работы тоже по возможности приближены к таковым для прежней версии с целью максимально облегчить пользователю переход на новую платформу.

Новая версия пакета обладает рядом преимуществ, обусловленных как самой операционной системой (например, сняты многие количественные ограничения, связанные с объемом доступной программ оперативной памяти, увеличилась скорость вычислений и т.п.), так и естественной эво-

люцией используемых алгоритмов – новая версия обладает большей точностью расчетов и стабильностью работы. Графический интерфейс, многозадачность и встроенные свойства операционной системы позволили сделать работу с пакетом более удобной и эффективно взаимодействующей с другими программами пользователя. Однако в этой работе мы рассмотрим только два, на наш взгляд, наиболее принципиальных момента: способы реализации “открытости” (в указанном выше смысле) программы Gibbs, выполняющей расчет равновесного состава химической системы методом минимизации ее свободной энергии.

Хотя структура пакета НCh не претерпела принципиальных изменений при переходе на другую платформу, для большей ясности дальнейшего изложения на рис. 1 воспроизведена (из [1]) схема взаимодействия компонентов пакета, дополненная описываемыми ниже новыми возможностями. Напомним назначение основных компонентов пакета НCh. Программа Unitherm предназначена для создания и обслуживания баз термодинамических данных и работает под непосредственным управлением пользователя. Термодинамическое моделирование геохимических систем и процессов выполняется с помощью программы Main, которая позволяет создавать файлы, необходимые для моделирования (в частности, файлы типа System, описывающие химические системы, и файлы типа Control, описывающие алгоритмы моделирования) и обрабатывать результаты расчетов. Расчеты равновесных составов выполняются программой Gibbs, которая запускается программой Main; Gibbs использует при расчетах файлы, подготовленные Main, и термодинамические свойства веществ из базы данных Unitherm.

ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИЕ МОДУЛИ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Программа Gibbs “открыта снизу”, то есть она позволяет пользователю создавать собственные модули расчета коэффициентов активности для любого раствора системы и, когда требуется, подключать их к программе непосредственно в момент расчетов. Важно отметить, что процесс “подключения” пользовательских модулей не требует перекомпиляции никаких программ пакета – этот процесс управляется простым изменением исходных данных: для этого достаточно в специальном файле перечислить имена пользовательских модулей с указанием соответствующих им растворов.

В программе Gibbs реализован наиболее эффективный способ подключения внешних модулей расчета коэффициентов активности – через библиотеки динамической загрузки (DLL). Все пользовательские модули оформляются как обычные DLL, имеют одинаковую логическую структуру, но различаются своими именами. Если какой-либо раствор моделируемой системы требует использования нестандартной (т.е. не встроенной в программу Gibbs) модели неидеальности¹, пользователь просто указывает имя библиотеки, которая должна обслуживать этот раствор. После загрузки в память компьютера указанного модуля его работа становится неотличимой (с точки зрения пользователя) от работы встроенных модулей программы Gibbs.

Так как программа Gibbs не имеет никакой априорной информации об алгоритмах, реализованных в пользовательских модулях, она вызывает их все одинаковым образом. Для того чтобы правильно обрабатывать эти вызовы, все пользовательские модули должны иметь одинаковую логическую структуру, описанную ниже.

Первая точка входа в каждый пользовательский модуль предназначена для обработки первичного вызова, когда Gibbs передает модулю информацию о растворе (число компонентов раствора, их названия и химические формулы), который этот модуль будет обслуживать. Модуль может использовать эту информацию для каких-либо подготовительных операций (например, распределения памяти), если это требуется. Первичный вызов каждого внешнего модуля производится лишь один раз, при чтении исходных данных задачи.

Программа Gibbs обращается к пользовательским модулям через вторую точку входа каждый раз, когда в системе происходит смена внешних условий – температуры и давления, то есть когда рассчитываются стандартные потенциалы компо-

нентов системы. Каждый модуль получает текущие значения температуры, давления и стандартных потенциалов компонентов “своего” раствора – эта информация также может потребоваться модулю в дальнейшей работе. Кроме того, если модуль изменяет значения переданных ему стандартных потенциалов (этого может потребовать реализованный в модуле алгоритм), программа Gibbs будет в дальнейшем использовать именно эти модифицированные значения.

Третья точка входа в пользовательский модуль – основная (“рабочая”). Программа Gibbs обращается через нее к пользовательскому модулю каждый раз, когда алгоритм расчета равновесия требует знания значений коэффициентов активности в растворе конкретного состава: модулю передаются текущие значения концентраций компонентов раствора, а модуль возвращает программе Gibbs значения коэффициентов активности.

Наконец, четвертый тип обращения к каждому модулю – финальный – позволяет модулю освободить зарезервированную им ранее память и подготовиться к процессу выгрузки. Этот тип вызова происходит один раз перед окончанием решения задачи.

Описанная схема взаимодействия программы Gibbs с внешними модулями расчета коэффициентов активности позволяет реализовать в последних практически любой алгоритм учета неидеальности реального раствора.

ВЫЗОВ ПРОГРАММЫ GIBBS ИЗ ПРОГРАММ ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ²

Программа Gibbs “открыта сверху”, то есть ею можно пользоваться для расчета равновесных составов химической системы, обращаясь к ней из программ, написанных пользователем. Эта возможность (также не требующая перекомпиляции программ пакета HCh), доступна и легко осуществима благодаря использованию в HCh технологии OLE Automation, разработанной фирмой Microsoft. Таким образом, пользователь может реализовать любой алгоритм равновесного моделирования, при условии использования среды программирования, поддерживающей OLE. Помимо многих распространенных языков программирования для Windows, эту технологию поддерживают такие приложения, как MS Office, MATLAB и др.

Для того, чтобы воспользоваться этими возможностями, пользователь сначала средствами пакета HCh создает файл типа System, описывающий интересующую его химическую систему в терминах компонентов, представленных в базе термодинами-

¹ В настоящее время HCh имеет следующие встроенные модели неидеальности: модель Дебая-Хьюккеля (3-е приближение) для водного раствора [4], модель Пенга-Робинсона (“PRSV”) для смесей реальных газов [5], модель Non-Random Two-Liquid (“NRTL”) для жидких неводных растворов [6] и модель смешения на позициях (“MOS”) для твердых растворов [7].

² Подробнее о вызове программы Gibbs из программ пользователя можно прочитать в документации к программе Gibbs, доступной по адресу <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/GibbsLib.doc>.

ческих данных Unitherm. Далее, в своей программе, он создает объект Gibbs, который в дальнейшем будет работать как OLE сервер. Пользователь обращается к свойствам (properties) объекта Gibbs для задания параметров его работы и к методам (methods) этого объекта для выполнения расчетов.

Основные свойства объекта Gibbs. Существует два свойства, которые необходимо задавать из программы пользователя: 1) UnithermLocation – задает путь к рабочей базе данных Unitherm (на диске компьютера может находиться много различных баз данных Unitherm) и 2) SystemFile – имя файла описания химической системы. Остальные свойства объекта Gibbs (например, GibbsOptions – режимы расчета) необязательны; если их не задать, то будут использоваться их стандартные значения.

Основные методы объекта Gibbs. При использовании технологии OLE вызов метода объекта аналогичен обращению к обычной вычислительной подпрограмме, как если бы она присутствовала в программе пользователя. Для расчета равновесного состава в объекте Gibbs доступны два метода: CallGibbs и ReCallGibbs, которые различаются лишь набором передаваемых им параметров. Первый метод требует задания полной исходной информации о рассчитываемом равновесии: температуры, давления, потенциалов вполне подвижных компонентов, валового (элементного) состава системы и двух массивов, в которых объект вернет равновесный состав по всем зависимым компонентам и их химические потенциалы. Второй метод выполняет те же расчеты, но требует меньше параметров; он применяется, как правило, при последовательных расчетах, когда некоторые параметры системы уже определены в предыдущих вызовах.

Дополнительные свойства и методы объекта Gibbs. Некоторые свойства моделируемой системы можно установить или получить, не обращаясь к расчетным методам, описанным выше. Для этого предназначены следующие (дополнительные) свойства и методы объекта Gibbs: LibVersion (возвращает номер версии объекта Gibbs), SetFugacities (задает летучести вполне подвижных компонентов), GibbsExitWords (возвращает текст, описывающий текущее состояние объекта), GibbsResult (возвращает одно указанное значение из равновесного решения, полученного ранее), ShutDown (готовит объект Gibbs к удалению, в частности, освобождает память).

Специальные свойства и методы объекта Gibbs. Перечисленных выше свойств и методов объекта Gibbs достаточно для реализации алгоритма любой прямой или обратной задачи равновесного моделирования в геохимии. Однако для решения некоторых обратных термодинамических задач их недостаточно. Например, для определения стандартных свободных энергий компонентов по экспериментальным данным часто требуется в процессе моде-

лирования изменять их значения, игнорируя данные из базы Unitherm. Следующие два метода объекта Gibbs предназначены специально для решения обратных термодинамических задач. Метод SetFreeEnergy устанавливает заданное пользователем (или вычисленное программой пользователя) значение свободной энергии для указанного компонента системы; это значение будет использоваться вместо стандартного при всех последующих вызовах расчетных методов вплоть до отмены этой установки. Второй метод SetBinParm позволяет из программы пользователя изменять значения любых параметров бинарного взаимодействия во встроенных в HCh моделях неидеальности NRTL (Non-Random Two-Liquid) и PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera); эта возможность позволяет оптимизировать параметры бинарного взаимодействия указанных моделей по равновесным экспериментам в газовых и жидких (неводных) растворах.

ПРИМЕР: БИНАРНЫЙ РАСТВОР АЛЬБИТ-АНОРТИТ

Пусть перед тем, как использовать модель Холланда и Пауэлла для расчетов равновесий с участием плагиоклаза, мы хотим подробно ее исследовать. С этой целью напишем внешний модуль Ab_An.dll, рассчитывающий коэффициенты активности альбита и анортита в их бинарном растворе по формулам, предложенным в [8], и подключим этот модуль к программе Gibbs. С помощью программы Main создадим файл типа System, описывающий систему, состоящую из единственного бинарного раствора альбит-анортит.

Вставим в рабочую книгу Excel макрос (на языке VBA), создающий объект Gibbs и вызывающий нужные нам методы этого объекта для расчета равновесий в нашей системе во всем диапазоне составов с шагом 0.01 по мольной доле. В качестве результата расчета мы можем получать от объекта Gibbs как химические потенциалы миналов, так и их активности. Выберем последние, и с помощью средств Excel полученные от Gibbs результаты немедленно представим графически. На рисунке 2 показаны значения активностей альбита и анортита в их бинарном растворе, полученные описанным способом, при температуре 100°C. Из графика видно, что в этих условиях растворимости обоих компонентов характеризуются значительной неидеальностью в области их низких концентраций.

Полученный график свидетельствует о том, что при данных условиях имеет место ограниченная взаимная растворимость миналов, и в системе должен наблюдаться распад твердого раствора. Для того, чтобы смоделировать это явление, нам необходимо изменить файл описания химической системы, предусмотрев в нем *два идентичных экземпляра* интересующего нас плагиоклаза.

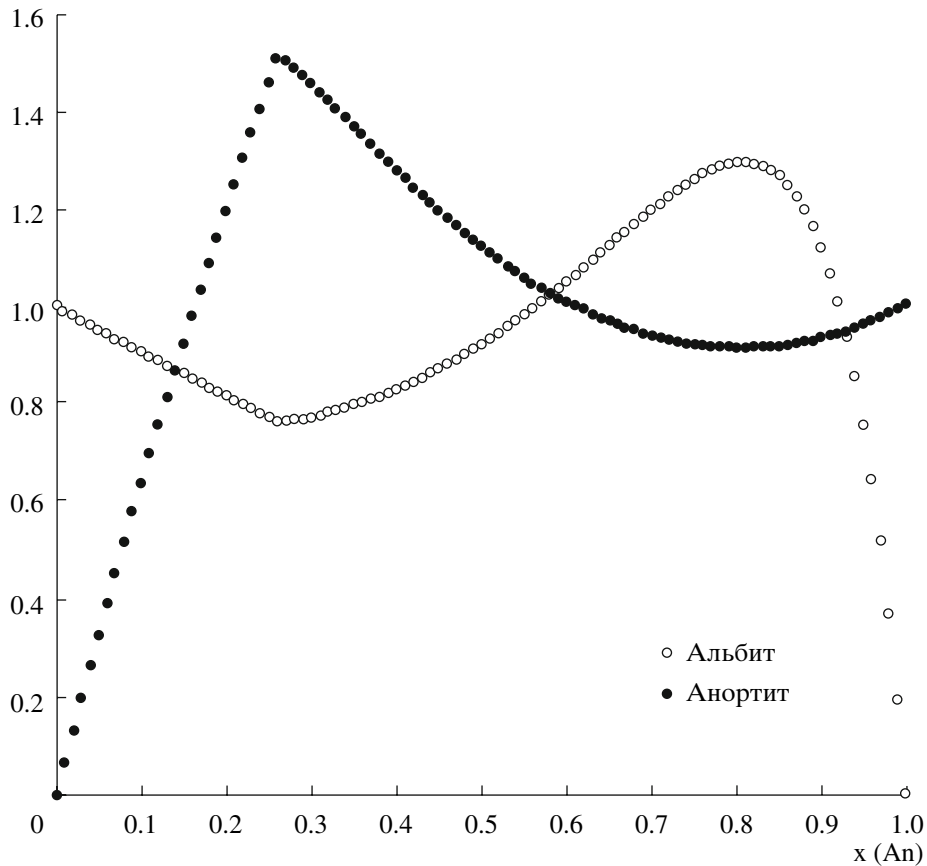


Рис. 2. Активность альбита и анортита в бинарном плагиоклазе (расчет по [8]; $T = 100^\circ\text{C}$).

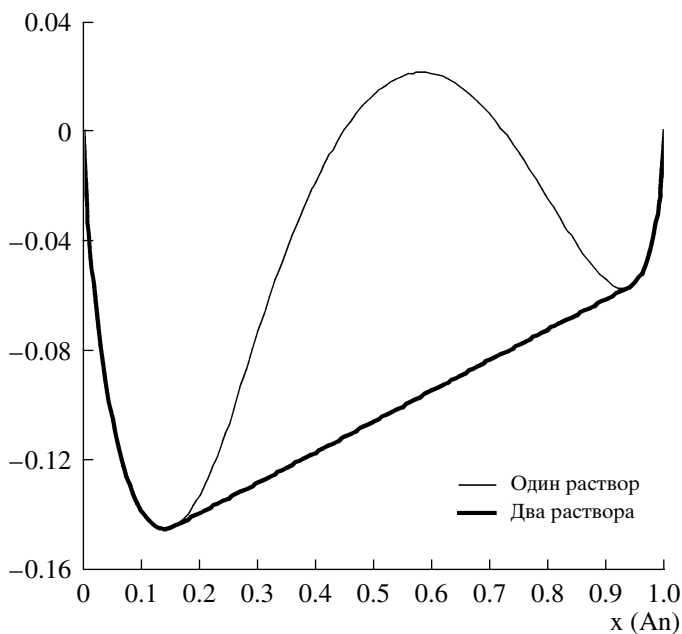


Рис. 3. Приведенная энергия смешения (G_{mix}/RT) в бинарном растворе альбит-анортит (расчет активностей по [8]; $T = 100^\circ\text{C}$). Тонкая линия – энергия твердого раствора, жирная линия – энергия системы, допускающей распад твердого раствора.

После указанного изменения файла System изменим также и наш макрос в Excel – теперь он будет вычислять свободные энергии одного плагиоклаза и равновесной системы в целом. Полученный график (для той же температуры) представлен на рисунке 3. Тонкой линией на нем показана кривая приведенной свободной энергии смешения альбита и анортита. Так как эта кривая не выпукла, твердый раствор должен распадаться. Благодаря наличию в файле описания системы двух идентичных экземпляров плагиоклаза, программа Gibbs получает в состоянии равновесия в средней части диаграммы два твердых раствора – существенно альбитовый и существенно анортитовый. Суммарная приведенная свободная энергия системы, вычисленная программой, показана на рисунке жирной линией.

ВЫВОДЫ

Область приложения методов термодинамического моделирования к изучению геохимических систем и процессов может быть быстро и эффективно расширена, если архитектура программ расчета химических равновесий позволит пользователям самим по мере необходимости наращивать их возможности. В данной работе описаны два воз-

можных способа решения этой задачи. Первый способ (“открытие программы снизу”) заключается в предоставлении пользователю возможности самому задавать (программировать) модели неидеальности реальных растворов и динамически подключать их к моделирующей программе. Второй способ (“открытие программы сверху”) заключается в использовании технологии OLE Automation, что позволяет обращаться к программе расчета равновесных составов сложных систем из программ, написанных пользователем. Описанная архитектура реализована в программе Gibbs, входящей в пакет HCh для Windows, а приведенным примером продемонстрировано, что обе описанные возможности могут быть использованы одновременно.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы НШ-4175.2006.5 и гранта РФФИ 05-05-64223.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
2. Cleverley J.S., Oliver N.H.S. Comparing closed system, flow-through and fluid infiltration geochemical modeling: examples from K-alteration in the Ernest Henry Fe-oxide-Cu-Au system // Geofluids. 2005. V. 5. № 4. С. 289–307.
3. Пальянова Г.А., Шваров Ю.В., Широносова Г.П., Лантев Ю.В. Методические подходы к оценке пробности золота при термодинамическом моделировании гидротермальных систем // Геохимия. 2005. № 12. С. 1353–1357.
4. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // Amer. J. Sci. 1981. V. 281. № 10. P. 1249–1516.
5. Stryjek R., Vera J.H. PRSV2: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures // Can. J. Chem. Eng. 1986. V. 64. P. 820–826.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 184 с.
8. Holland T.J.B., Powell R. Plagioclase feldspars: activity-composition relations based upon Darken’s quadratic formalism and Landau theory // Amer. Mineral. 1992. V. 77. С. 53–61.