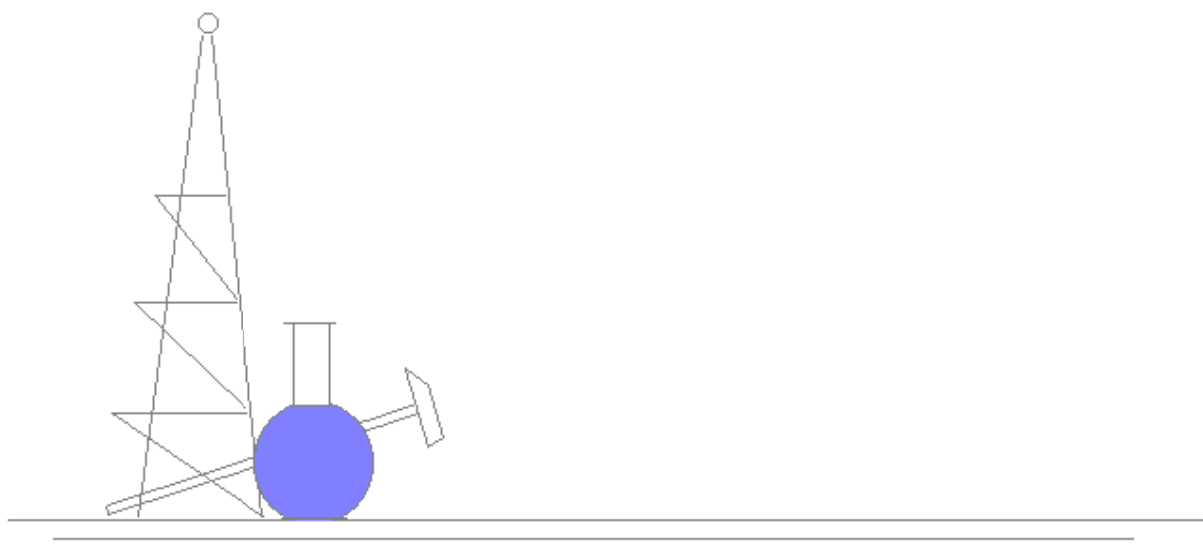


Томский политехнический университет

Букаты М.Б.

Численные методы моделирования геомиграции радионуклидов

Учебное пособие для студентов направления магистерской подготовки
«Урановая геология»



Томск, 2008

УДК 550.46

Букаты М.Б. Численные методы моделирования геомиграции радионуклидов: Учеб. пособие. - Томск: Изд. ТПУ, 2008. - 89 с.

В учебном пособии рассматриваются содержание и методика численного моделирования геомиграции природных и техногенных компонентов геохимических систем месторождений урана и других полезных ископаемых. Основное внимание уделено углубленному изучению разделов: термодинамика природно-техногенных геохимических систем, физическая химия водных растворов радионуклидов, техническая и программная база физико-химического моделирования, базы термодинамических данных, численное моделирование геомиграции на пространственных сетках, моделирование геохимических процессов, научные и практические проблемы численного моделирования в геологии и геотехнологии урана и тория.

Для студентов магистерской подготовки направления «Урановая геология», а также студентов и специалистов других специальностей, занимающихся вопросами численного моделирования геомиграции.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета

Рецензент: Покровский Д.С., доктор геолого-минералогических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета

© М.Б. Букаты, 2008

© Томский политехнический университет, 2008

Оглавление

Введение	4
1. Принципы описания природно-техногенных физико-химических систем	6
1.1. Основные понятия и принципы описания физико-химических систем.....	7
1.2. Закон действующих масс	8
1.3. Обобщенная запись закона действующих масс.....	10
2. Термодинамические данные и параметры моделей	12
2.1. Термодинамические данные и параметры	12
2.2. Изменение термодинамических параметров в зависимости от температуры и давления	13
3. Физическая химия природных и техногенных водных растворов	15
3.1. Ионные ассоциаты, комплексные соединения и активности компонентов в растворе.....	16
3.2. Расчет коэффициентов активности	18
3.3. Кинетика геохимических процессов.....	21
4. Гидрогеохимические процессы и принципы их математического описания	23
5. Совместное моделирование геофильтрации, теплопереноса и геомиграции на пространственных сетках.....	32
6. Моделирование гидродинамических и геохимических процессов	43
7. Визуализация и интерпретация результатов моделирования	46
8. Научные и прикладные модели геомиграции радионуклидов.....	50
9. Техническая и программная база моделирования	63
9.1. ЭВМ.....	63
9.2. Программное обеспечение.....	66
9.3. Профессионально ориентированные программные средства	68
Заключение	82
Литература.....	84

Введение

Поиски, разведка и разработка месторождений уранового сырья, в связи с резким уменьшением обеспеченности им России после распада СССР, рассматриваются как одно из приоритетных направлений геологической службы РФ. В этой связи, подготовка квалифицированных кадров геологов, специализирующихся в области урановой геологии и владеющих всем спектром используемых в ней знаний, приобретает особое значение.

Важное место среди дисциплин, изучаемых будущими геологами-уранщиками, в настоящее время по праву заняли численные методы моделирования геомиграции радионуклидов.

Модели миграции химических элементов и образованных ими соединений в земной коре объединяют широкий круг компонентов и самых разнообразных процессов, поведение и протекание которых необходимо описать с помощью математических уравнений. Поэтому реализация даже простейших численных моделей геомиграции представляет собой достаточно сложную задачу и требует выполнения огромного объёма вычислений. Их можно осуществить, лишь имея в своем распоряжении мощные компьютеры, появившиеся в арсенале геологов только в последние годы, и соответствующие программные средства. Последние объединяют в себе в виде тех или иных алгоритмов вычисления методы описания поведения компонентов геохимической системы, наиболее важных для решения каждой из конкретных поставленных задач.

Развитие таких методов насчитывает уже более полувека и освещено в работах ряда авторов. Среди них можно выделить публикации Р.М. Гаррелса и др. [6], Y. Kharaka и др. [45] H.C. Helgeson'a и др. [40, 41], В.Н. Озябкина [26], И.С. Карпова и др. [12, 13], Ю.В. Шварова и др. [3, 35], Г.А. Соломина, С.Р. Крайнова, Б.Н. Рыженко и др. [21, 30], К.С. Питцера и др. [31], T.J. Wolery [57], A.C. Lasaga [47], D.L. Parkhurst и др. [50], М.Б. Букаты [4, 7], D. Langmuir [46], В.И. Гунина [9], В.А. Мироненко и др. [19, 23], Р.С. Штенгелова и др. [8], заложившие основы современных моделей и программных средств.

Моделирование геомиграции, в современной её постановке, включает совместное рассмотрение физико-химических превращений и транспорта и относится

к наиболее сложному и все еще сравнительно мало изученному классу задач гидрогеологии. В настоящее время для решения геомиграционных задач используется два подхода. В первом случае решается совместная система уравнений переноса массы, тепла и физико-химических превращений. Этот путь более сложен и трудоемок в вычислительном отношении [37], поэтому в последнее время чаще применяется второй подход, который предусматривает расщепление вычислений на условно независимые гидродинамическую и геохимическую составляющие.

Применение численных методов означает, что при моделировании рассматриваемая область фильтрации разбивается на относительно однородные по фильтрационно-ёмкостным свойствам и составу пород и флюидов блоки, образующие 1-, 2- или 3-мерную пространственную сетку. Между ячейками такой сетки имитируется фильтрация водных растворов, теплоперенос, смешение растворов и связанные с ними процессы гидродинамической и диффузионной дисперсии вещества вод, с использованием методов конечных разностей, конечных элементов или граничных интегральных уравнений. На каждом шаге или через заданное число временных шагов геофильтрации и теплопереноса, если последний учитывается, для всех расчетных блоков выполняется моделирование действия внешних и внутренних источников-стоков вещества и тепла. Под последними обычно подразумеваются привнос-вынос флюидов или их отдельных составляющих и гидрогеохимические процессы: растворение-осаждение, сорбция-десорбция, радиоактивный распад или биodeградация, причем каждый из таких процессов также рассматривается как условно независимый.

По сравнению с традиционно применявшимися ранее аналитическими методами, практически всегда требующими более или менее значительной схематизации природных условий, численные методы позволяют в большинстве случаев лучше учесть пространственную неоднородность фильтрационных свойств и состава пород и флюидов, сложный характер и разнообразие граничных условий, инфильтрацию, перетекание, изменение *PT*-условий и другие факторы, реально присущие сложным гидрогеологическим объектам. Это дает возможность получения с их помощью более точных и достоверных оценок поведения водоносной системы. В то же время, в определенных ситуациях при этом может возникать накопление чисто математических ошибок, связанных с дискретной аппроксимацией дифференциальных

уравнений разностными методами, достигающее иногда катастрофического уровня. Кроме того, современный уровень как теоретического, так и практического развития методов, программ и технического обеспечения численного моделирования геофильтрации и геохимических процессов во многих случаях пока еще недостаточно развит и универсален для их применения в весьма сложных гидрогеологических условиях без существенного их упрощения и схематизации.

Наряду с традиционными областями использования численного моделирования, особый интерес представляет его применение для создания и эксплуатации постоянно действующих моделей реальных гидрогеологических объектов, в частности, месторождений урана, разрабатываемых с использованием метода подземного выщелачивания. Такие модели могут постепенно уточняться и/или изменяться по мере накопления гидрогеологической информации.

В настоящей работе описание методики моделирования геомиграции базируется на методах и алгоритмах, разработанных и использованных автором при создании моделирующего программного комплекса HydroGeo [4, 5, 7], текущая версия которого доступна по адресу http://www.4shared.com/file/109834769/585e97cd/Update_HG.html.

1. Принципы описания природно-техногенных физико-химических систем

Термодинамика и вообще физическая химия, в состав которой она входит, уже несколько десятилетий рассматриваются в качестве теоретической базы для разработки и применения одного из основных методов исследования геохимических процессов – численного физико-химического моделирования [3, 6, 13, 15, 31]. Но настоящее свое развитие в геологии, особенно в практическом отношении, данное направление получило лишь с начала 90х годов прошлого столетия и начале нового тысячелетия, когда стало возможным массовое применение для этого достаточно мощной компьютерной техники. Тем не менее, несмотря на широкое распространение и доступность большого числа самых разнообразных современных программных средств, предназначенных для геохимического моделирования, их практическое использование сталкивается с недостаточной подготовленностью практических

специалистов, что определяет необходимость хотя бы краткого рассмотрения вопросов физической химии, относящихся к моделированию, в настоящей работе.

Начнем их изложение с минимально необходимых теоретических основ.

1.1. Основные понятия и принципы описания физико-химических систем

Термодинамическая (физико-химическая) система. В геологии и геохимии под ней понимается мысленно выделенная из геологической или иной среды её часть, подвергаемая изучению. Такой системой может быть Земля или другое космическое тело, земная кора, конкретная геологическая структура или геологический объект, вне зависимости от их размеров, месторождение урана, изучаемая часть продуктивного пласта, участок нефте- или водопровода, пробирка с пробой пластовой воды, раствором кислоты или щелочи, образец породы и т.п. При этом каждая из взаимодействующих составляющих системы должна состоять из достаточно большого числа атомов и молекул, чтобы к ней могли быть применены законы термодинамики, изначально имеющие статистический характер. За границами системы располагается внешняя по отношению к ней среда, с которой **открытая система** может обмениваться веществом и энергией, **закрытая система** обмениваться только энергией, а **изолированная система** не имеет возможности к обмену с окружающей средой ни веществом ни энергией. Полностью изолированные (идеальные) системы в природе не встречаются и их понятие введено с целью упрощения описания реальных систем для случаев, когда массо- и энергообменом с окружающей средой, ввиду их малой величины или интенсивности протекания, можно пренебречь.

Составляющими системы обычно являются одна или несколько **фаз** – физически самостоятельных частей, отделенных друг от друга поверхностью раздела. Чаще всего ими служат твердая фаза – порода, жидкие фазы – вода или нефть, и газообразная фаза – природные и иные газы и их смеси. Каждая из фаз может включать один или несколько **компонентов**, представляющих собой то или иное относительно устойчивое химическое соединение, такое как минерал породы, растворитель и ионы, ионные ассоциаты и молекулы растворенного вещества в водных растворах, молекулы органических и неорганических соединений, индивидуальные газы (в том числе пары воды).

В каждый момент времени любой выделенной системе присуще определенное **физико-химическое** или **термодинамическое состояние**, характеризуемое набором

параметров: температурой, давлением, массой фаз и их составляющих, их химическим составом и т.п., а также самопроизвольное эволюционное *развитие*, которое может перемежаться скачкообразными (революционными) изменениями качественного состояния, всегда направленное на восстановление *состояния равновесия* между внутренними частями системы и между системой и её окружением (с внешней по отношению к системе средой и её воздействиями). Индивидуальные свойства каждого из компонентов системы описываются с помощью ограниченного набора их стандартных термодинамических параметров, а текущее состояние системы определяют как текущее местоположение компонентов системы на пути её перехода от начального состояния к состоянию равновесия, predeterminedенному внешними условиями и балансом вещества и энергии, которое устанавливается расчетным путем или экспериментально.

Длительное время полагали, что такое самопроизвольное развитие подчиняется исключительно законам равновесной термодинамики. То есть оно может быть только однонаправленным и должно всегда сопровождаться ростом энтропии («тепловая смерть вселенной»). Но в 70х годах прошлого века было выяснено, что наряду с преобладающим в природе движением к равновесному состоянию, вследствие нелинейного характера изменения реальных термодинамических систем, особенно на удалении от равновесия, на фоне их ускоренного равновесного развития или под влиянием внешних воздействий могут возникать обратные процессы, порождающие неустойчивые состояния (бифуркации) и самоорганизацию части вещества таких систем в более сложные (диссипативные) структуры, отличающиеся пониженной энтропией. Это стало предметом исследований нового направления физической химии - неравновесной термодинамики (синергетики) [25, 33]. Следствием таких процессов стало, например, появление и развитие жизни на Земле.

1.2. Закон действующих масс

Основой моделирования любых геохимических (и, в частности, гидрогеохимических) процессов в настоящее время является уравнение закона действующих масс. Этот закон следует из понятия динамического равновесия любых реакций (возможности их одновременного протекания в прямом и обратном направлениях с суммарным вектором, направленным к равновесному состоянию) и гласит, что *в состоянии химического равновесия отношение произведения*

активности продуктов реакции, в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению активностей реагентов (исходных веществ) при заданных температуре и давлении есть величина постоянная.

Например, для реакции растворения минерала тенардита



выражение закона действующих масс имеет вид

$$K_{T,P,\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}},$$

где a – *активности* соответствующих компонентов, а K – термодинамическая *константа равновесия* реакции при заданных абсолютной температуре T и давлении P .

Очевидно, что для обратной реакции, например, реакции осаждения тенардита из раствора, в правой и левой частях выражения закона действующих масс реакции растворения должны стоять обратные величины, т.е. всегда $K_{\text{прямой реакции}} = 1/K_{\text{обратной реакции}}$.

Если для реакции растворения в правой части выражения закона действующих масс вместо активностей использовать концентрации, а активность минерала принять равной 1, то соответствующая константа будет называться *произведением растворимости*.

Активности, компонентов раствора и минералов и комплексов, стоящие в правой части выражения закона действующих масс, представляют собой как бы «действующие» концентрации, которые нужно подставлять вместо реальных концентраций в уравнение закона действующих масс, с тем, чтобы оно сохраняло свою справедливость, когда состояние раствора отличается от идеального. Соответственно в идеальных системах, в которых раствор и порода находятся в своем стандартном состоянии, активность равна концентрации. Активности компонентов реальных систем могут быть измерены экспериментально, например, для компонентов раствора с использованием методов ионометрии, или определяются расчетным путем, с помощью использования коэффициентов активности, как это рассмотрено ниже.

В состоянии отсутствия равновесия правая часть выражения закона действующих масс не является константой и называется *произведением активностей реакции* P_a . С приближением к равновесию $P_a \rightarrow K$ и *в состоянии равновесия*

раствора по отношению к рассматриваемому минералу $P_a=K$. Для реакции растворения *в состоянии недонасыщения раствора* (раствор способен растворять минерал) $P_a < K$, а *в состоянии пересыщения раствора* (раствор способен высаживать соответствующий минерал) $P_a > K$. В этой связи, для определения направления протекания реакции часто используют отношение этих параметров, называемое *индексом недонасыщенности* или *квотантом реакции* Q . При этом $Q=1$ отвечает равновесию, $Q < 1$ – недонасыщению, а $Q > 1$ – пересыщению раствора относительно заданного минерала.

Поскольку по мере приближения раствора к состоянию равновесия с минералом P_a меняется по зависимости близкой к экспоненциальной, в большинстве случаев удобнее вместо Q использовать его логарифмическую величину, называемую *параметром недонасыщенности* L :

$$L = \ln Q = \ln \frac{P_a}{K} = \ln P_a - \ln K .$$

В этом случае $L=0$ соответствует равновесию, $L < 0$ – состоянию недонасыщенности и $L > 0$ – перенасыщению раствора. Величина L выступает при этом в качестве критерия *степени равновесия* раствора с рассматриваемым минералом. Для реакций осаждения все соотношения, приведенные для реакций растворения, меняются на обратные.

Таким образом, определив константу равновесия (на основе уравнений термодинамики и справочных значений термодинамических параметров веществ, участвующих в реакции) и активности (для чего разработаны соответствующие методы физической химии водных растворов), используя закон действия масс можно определить степень равновесия реакции и направление соответствующего геохимического процесса, а затем и осуществить его численное моделирование.

1.3. Обобщенная запись закона действующих масс

Для обобщенной записи выражений, следующих из закона действующих масс удобно использовать понятие *элементарных реакций*. Если принять за основное направление реакций *осаждение* минералов из раствора и *образование* в нем ионных ассоциатов и комплексов, то элементарная реакция может быть записана в виде

$$r \equiv b_1 B_1 + \dots + b_n B_n = B_{1b_1} \dots B_{nb_n} ,$$

где r - элементарная реакция; B_i, b_i - i -я **базовая** частица раствора и её стехиометрический коэффициент в реакции r ; $B_{1b_1} \dots B_{nb_n} \equiv D_r$ - образующийся в результате r минерал, либо **ионный ассоциат** или **комплексное соединение** («комплекс») раствора, совокупность которых описывает изучаемые природные процессы.

Тогда

$$P_{a,r} = \frac{a_{B_{1b_1} \dots B_{nb_n}}}{\prod_i a_{B_i}^{b_i}} = \frac{\gamma_{B_{1b_1} \dots B_{nb_n}}}{\prod_i \gamma_{B_i}^{b_i}} \times \frac{m_{B_{1b_1} \dots B_{nb_n}}}{\prod_i m_{B_i}^{b_i}} = P_{\gamma,r} P_{m,r},$$

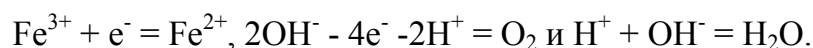
где $P_{\gamma,r}$ и $P_{m,r}$ - произведения коэффициентов активности и концентраций реакции r , соответственно.

В состоянии равновесия $P_{a,r} = K_{T,P,r}$, а **параметр насыщенности** $L_r = \ln K_{T,P,r} - \ln P_{a,r} = 0$. При недонасыщении раствора минералом D_r : $L_r < 0$, а при пересыщении – $L_r > 0$. В первом случае элементарная реакция r будет идти в обратном направлении (растворение), а во втором – в прямом (осаждение минерала D_r из раствора).

При описании системы с использованием принципа элементарных реакций любые протекающие в ней сложные реакции складываются из нескольких элементарных. Например, известная реакция окисления иона Fe^{2+} до Fe^{3+} в растворе кислородом воздуха



если выбрать в качестве базовых компонентов H^+ , OH^- , e^- и Fe^{3+} , а в качестве **вторичных компонентов** системы (производных от базовых) назначить Fe^{2+} , O_2 и H_2O , описав их в базе данных как $\text{Fe}^{2+} = 1\text{Fe}^{3+} + 1e^-$, $\text{O}_2 = 2\text{OH}^- - 4e^- - 2\text{H}^+$ и $\text{H}_2\text{O} = 1\text{H}^+ + 1\text{OH}^-$, соответственно, будет автоматически представлена в виде суммы элементарных реакций:



В качестве базовых компонентов системы обычно выбирают либо химические элементы, либо сразу, минуя элементное представление, ионные формы компонентов в растворе. В процессе счета некоторые из моделирующих программ могут автоматически пересматривать списки базовых и вторичных компонентов, поскольку использование в качестве базовых компонентов преобладающих форм их нахождения в растворе ускоряет сходимость итерационных расчетов.

Аналогично можно ввести в систему элемент, ионы, минералы и комплексы U, что позволит изучать его поведение как в природных процессах, так и в ходе эксплуатации урановых месторождений. При этом нужно иметь в виду, что все компоненты системы влияют друг на друга и для максимально полного учета такого взаимовлияния в систему должны включаться как минимум все основные макрокомпоненты раствора и минералы пород, присутствие которых в рассматриваемой системе потенциально возможно.

Естественно, реально существующие системы являются существенно более сложными, чем приведенная в качестве примера, и требуют для своей реализации ввода в них дополнительно и других базовых и вторичных компонентов раствора и минералов (солей).

2. Термодинамические данные и параметры моделей

2.1. Термодинамические данные и параметры

Основными термодинамическими параметрами, которые используются при моделировании геохимических процессов и геомиграции являются изменение свободной энергии Гиббса * компонентов системы и/или константы равновесия реакций образования вторичных компонентов раствора и минералов из базовых компонентов. Определение их осуществляется непосредственно из экспериментальных данных о равновесных содержаниях компонентов в растворе или расчетным путем на основе использования законов термодинамики [15, 32] и, ввиду необходимости учета зависимости от температуры и давления, представляет собой достаточно сложную задачу. Поскольку экспериментальный путь весьма трудоемок, а полученные с его помощью значения справедливы лишь непосредственно для условий проведения экспериментов, обычно выбирается более универсальный расчетный способ.

Для расчета используются значения изменения стандартных парциальных мольных термодинамических параметров образования индивидуальных веществ, табулированные в справочной литературе и электронных термодинамических базах

* Синонимы: свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал. Является одной из характеристических функций, посредством которых и производных их по соответствующим параметрам могут быть явно выражены все термодинамические свойства системы.

данных (ТБД^{*}), которые должны быть взаимно согласованными.

К ним относятся:

- 1) изменение стандартной свободной энергии Гиббса $G^{\circ\ddagger}$ или энтальпии H° (могут взаимно заменять друг-друга, поскольку связаны соотношением $G = H - TS$), а также изменения стандартных
- 2) энтропии S° ,
- 3) изобарной теплоемкости C_p° и
- 4) объема V° компонентов, входящих в систему.

Используя справочные данные по их величинам при стандартных условиях, выполняется переход от параметров образования индивидуальных веществ к параметрам реакций (процессов). На основе первого закона термодинамики он осуществляется для всех параметров по зависимости:

$$A_r = \sum_j^n b_j A_{B_j} - \sum_i^n b_i A_{B_i},$$

где A – любой из перечисленных выше термодинамических параметров; B , b – вещества–реагенты i и продукты реакции j и их стехиометрические коэффициенты в реакции r . Или, применительно к приведенной выше обобщенной записи элементарной реакции,

$$A_r = A_{D_r} - \sum_i^n b_i A_{B_i}.$$

Например, при определении стандартной энтропии реакции осаждения тенардита (обратной реакции растворения, приведенной в начале раздела 1.2) эта зависимость будет выглядеть как

$$S_{Na_2SO_4,r} = S_{Na_2SO_4} - (2S_{Na^+} + S_{SO_4^{2-}}).$$

2.2. Изменение термодинамических параметров в зависимости от температуры и давления

Вычисление изменения свободной энергии Гиббса реакции при заданных TP -условиях проводится по уравнению:

$$G_{T,P,r} = G_r^{\circ} + (298.15 - T)S_r^{\circ} + G'_{T,r} + G'_{P,r},$$

где параметры

* В частности в ТБД программного комплекса HydroGeo, разработанного автором, где приводятся практически все известные на сегодня данные по U и другим радионуклидам.

† Здесь и далее для упрощения записи знак Δ перед соответствующим параметром опущен.

$$G'_{T,r} = \int_{298.15}^T C_{P,r}^o dT - T \int_{298.15}^T \frac{C_{P,r}^o}{T} dT \text{ и } G'_{P,r} = \int_{P'_0}^{P'} V_{T,r}^o dP'$$

вычисляются по формулам интегрирования, принимая функцию $C_P^o = f(T)$, в зависимости от наличия соответствующих справочных данных, в виде полиномов четырех видов, коэффициенты которых также табулированы в справочниках и ТБД:

1) $C_P^o = const$,

$$G'_{T,r(1)} = -TC_{P,r}^o \left(\ln \frac{T}{298.15} + \frac{298.15}{T} - 1 \right);$$

2) Майера-Келли, $C_{T,r}^o = a + bT + cT^{-2}$,

$$G'_{T,r(2)} = a \left(T - T \ln \frac{T}{298.15} - 298.15 \right) - b \left(\frac{T^2}{2} - 298.15T + \frac{298.15^2}{2} \right) - c \left(\frac{T}{2 \times 298.15^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298.15} \right);$$

3) Карпова, $C_{P,r}^o = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3 + gT^{-0.5} + hT^{-1} + i \ln T$,

$$G'_{T,r(3)} = G'_{T,r(2)} + \frac{d}{2}(298.15^2T - 298.15^3) - e \left(\frac{T}{3 \times 298.15^3} + \frac{1}{6 \times T^2} - \frac{1}{2 \times 298.15^2} \right) + 2g \left[T^{0.5} \left(1 - \frac{T^2}{3} \right) + 298.15^{0.5} \left(\frac{298.15T}{3} - 1 \right) \right] + \frac{1}{h} \ln \frac{T}{298.15} + h \left(1 - \frac{T}{298.15} \right) + i \left\{ T(\ln T - 1) - 298.15(\ln 298.15 - 1) - \frac{T}{2} [(\ln T)^2 - (\ln 298.15)^2] - \frac{T}{2} \right\};$$

4) Модели НКФ (Helgeson-Kirkham-Flowers) Тангера-Хелгесона,

$$C_{P,r}^o = c_1 + \frac{c_2}{(T-228)^2} + \omega T x \text{ и } V_{T,r}^o = a_1 + \frac{a_2}{P+2600} + \frac{a_3}{T-228} + \frac{a_4}{(P+2600)(T-228)} - \omega q,$$

$$G'_{T,r(4)} + G'_{P,r} = G'_{T,r(1)} + a_1(P-1) + a_2 \ln \left(\frac{P+2600}{1+2600} \right) - c_2 \left[\left(\frac{1}{T-228} - \frac{1}{298.15-228} \right) \left(1 - \frac{T}{228} \right) - \frac{T}{228^2} \ln \left(\frac{298.15(T-228)}{T(298.15-228)} \right) \right] + \omega_{T,P} \left(\frac{1}{\varepsilon_{T,P}} - 1 \right) - \omega_{298.15,1} \left(\frac{1}{\varepsilon_{298.15,1}} - 1 \right) + \omega_{298.15,1} Y_{298.15,1}(T-298.15).$$

Исключая модель НКФ, параметр $G'_{P,r}$, учитывающий давление, должен определяться, используя функции $V_{T,r}^o = f(P')$, которые, ввиду отсутствия дополнительной информации, пока приходится принимать равными постоянной величине или нулю. Среди других обозначений, упоминаемых в приведенных выше уравнениях, P' , P - давления в термодинамических Дж ($1 \text{ Па} = 9.676 \cdot 10^{-7}$) и барах; ε - диэлектрическая проницаемость воды (в обычно используемом интервале T, P может быть принята не зависящей от P и экспоненциально связанной с T):

$$\varepsilon_T = 88.19 \exp(-0.00465(T - 273.15));$$

также можно приближенно принять

$$\omega_{T,P} \approx \omega_{298.15,1} \text{ и } Y_{298.15,1} = \frac{1}{\varepsilon_{298.15,1}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \approx -\frac{0.327}{78.5^2}.$$

После определения изменения свободных энергий Гиббса реакций при заданных давлении и температуре вычисление соответствующих констант равновесия не вызывает затруднений

$$\ln K_{T,P,r} = -\frac{G_{T,P,r}}{RT},$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная 8.31451 Дж/(моль·К).

3. Физическая химия природных и техногенных водных растворов

Реальные водные растворы представляют собой сложные электрохимические системы, в которых действуют *дальнодействующие* силы ион-ионного взаимодействия, *среднедействующие* силы взаимодействия ионов с диполями воды и *коротко действующие* силы диполь-дипольного взаимодействия. Кроме того, в них проявляют себя и действуют также разнообразные силы собственно химических взаимодействий. Суммарным результатом действия всех этих сил является образование в растворе структуры растворителя и тесно связанных с ней сложных ассоциатов из частиц как растворенного вещества (ионных ассоциатов и комплексных соединений), так и растворенного вещества и молекул растворителя (структур гидратов). Все это обуславливает отклонение реальных растворов от законов идеального состояния электролитов, содержащих только заряженные ионы.

Очевидно, что в растворах, содержащих нейтральные молекулы, когда отсутствуют кулоновские силы взаимодействия, отклонения от неидеальности наблюдаются при более высоких концентрациях, чем в электролитах. В последних силы межйонного взаимодействия возрастают в результате появления электростатических взаимодействий, что обуславливает их отличие от молекулярных растворов. Поэтому отклонение растворов нейтральных молекул от идеальности значительно меньше, чем в растворах электролитов. Дальние взаимодействия в разбавленных растворах в основном обуславливаются силами притяжения между противоположно заряженными ионами и силами отталкивания между одноименно заряженными частицами. В высококонцентрированных растворах, когда отношение

числа ионов к числу молекул растворителя превышает границу полной сольватации (гидратации, в случае водных растворов), возникает конкуренция между ионами разных сортов за обладание молекулами растворителя, с которыми они образуют гидратированные частицы. Это приводит к еще большему отклонению состояния реального раствора от идеального. При очень больших концентрациях необходимо учитывать и силы отталкивания.

3.1. Ионные ассоциаты, комплексные соединения и активности компонентов в растворе

Действие всех этих сил приводит к образованию в растворах *ионных и молекулярных ассоциатов* (двойников, тройников и квадруполей), представляющих собой более или менее прочные соединения ионов и/или молекул и *гидратированных частиц*. Обычно первые объединяют до четырех частиц, поскольку одновременная встреча большего их числа, сопровождающаяся образованием их ассоциата, очень маловероятна. Обычные *числа гидратации* (число молекул воды, связанных с ионом данного вида) изменяются от 4 до 12 и более. При возникновении в ассоциатах химических связей такие ассоциаты называются *комплексными соединениями*.

Например, в рассмотренном выше растворе тенардита Na_2SO_4 , кроме ионов Na^+ и SO_4^{2-} , на которые он диссоциирует, всегда присутствуют H_2O и продукты её диссоциации H^+ и OH^- , также ионные ассоциаты NaSO_4^- , Na_2SO_4^0 , $\text{Na}(\text{SO}_4)_2^{3-}$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, NaOH^0 , $\text{Na}(\text{OH})_2^-$, Na_2OH^+ , HSO_4^- , H_2SO_4^0 и другие частицы вида $\text{K}_n\text{A}_m^{n-m}$, где K - катионы Na^+ и H^+ , а A - анионы SO_4^{2-} и OH^- , а n и m - стехиометрические коэффициенты, принимающие значения от 1 до 3х, а также вся гамма гидратов вида $\text{K}_n\text{A}_m^{n-m} \cdot k\text{H}_2\text{O}$, где k изменяется от 1 до 12. Причем с добавлением в раствор каждого нового иона, безразлично будь он по происхождению природным или техногенным, число таких сложных вторичных частиц кратно увеличивается.

Ликвидация несоответствия реальных растворов состоянию идеальных электролитов осуществляется на основе использования теории активности*.

Понятие активности введено Г. Льюисом в 1901 г. [20] для учета с её помощью неидеальности компонентов, участвующих в реакциях - приведения свойств реальных веществ к некоему эталонному состоянию, принятому в качестве стандартного, в

* Если бы можно было явно описать все ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия частиц в растворе, теория активности была бы не нужна.

котором их поведение точно описывается уравнениями термодинамики^{*}. Для компонентов твердых фаз (например, минералов) и растворителей (в т.ч. H₂O) за стандартное обычно принимается гипотетическое состояние чистого вещества, когда его мольная доля в соответствующем твердом или жидком растворе стремится к единице, при любой температуре и давлении 0.1 МПа. Для газов, индивидуальных и в газовой смеси, за стандартное принимается состояние газа, экстраполированное при заданной температуре на давление равное нулю, а затем пересчитанное на 0.1 МПа в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона для идеальных газов ($PV=RT$). Для компонентов водного раствора стандартным обычно считают их состояние в бесконечно разбавленном растворе, т.е. при концентрации, стремящейся к нулю (также определяется путем экстраполяции к нулю в области низких содержаний).

При данном подходе $a = \frac{a'}{a^0}$, где a – активность, а a' и a^0 – любой параметр, характеризующий способность данного вещества участвовать в химических взаимодействиях (реакциях), измеренный в реальном и стандартном состояниях (например, концентрация в растворе, парциальное давление пара в равновесной газовой фазе, потенциал ионселективного электрода и т.п.). Активность компонентов водного раствора обычно определяется как произведение *коэффициента активности* и *концентрации*:

$$a = \gamma m.$$

Активность здесь безразмерна, а коэффициент активности имеет размерность обратную концентрации, измеряемой обычно в **молярном** (моль/л) или **моляльном** (моль/кг H₂O) виде. С учетом приведенного определения стандартных состояний, для твердых веществ (в т.ч. минералов) и растворителя (в т.ч. воды) концентрацию в данном выражении измеряют в мольных долях, а для газов вместо активности используют фугитивность (летучесть) и вместо концентрации – парциальное давление. Очевидно, что для чистого растворителя (в частности, пресных вод) и минералов вмещающих пород, имеющих состав, отвечающий их формулам, и совершенную кристаллическую решетку, активности могут быть приняты равными единице.

* При использовании стандартных, или отнесенных к стандартному состоянию, значений термодинамических параметров, определяемых по данным экспериментов.

3.2. Расчет коэффициентов активности

Из приведенного рассмотрения следует, что решение проблемы поведения водных растворов сводится к определению коэффициентов активности.

В случае низкоминерализованных растворов ($I < 0.1 \div 0.2$), чаще других для этого используется формула 2-го приближения теории растворов Дебая-Хюккеля:

$$\gamma_{B_i} = \exp\left(\frac{Az_{B_i}^2 I^{0.5}}{1+a_{B_i}BI^{0.5}}\right),$$

где A и B - параметры, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости воды в растворе, z - заряд иона, a - эффективный диаметр иона в растворе (табулирован в ТБД), I - ионная сила раствора.

Параметры A и B определяются по формулам:

$$A = \frac{44.72e^3 N^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 RT)^{3/2}} \approx 6067 \cdot T^{-3/2} \quad \text{и} \quad B = \frac{44.72eN}{(\epsilon\epsilon_0 RT)^{1/2}} \approx 5.684 \cdot 10^{10} T^{1/2},$$

где e - заряд электрона, N - число молекул в моле (число Авогадро, $N=6.0221367 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), ϵ и ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость раствора и вакуума.

Ионная сила вычисляется как

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2.$$

Расчет коэффициентов активности компонентов раствора, в случае его высокой минерализации, и, соответственно, пониженной активности растворителя-воды в настоящее время основан на значительно более сложной методике К.С. Pitzer'a [31]:

$$a_{B_i} = \gamma_{B_i} m_{B_i},$$

$$\gamma_{B_i} = \exp(z_{B_i}^2 a_0 + a_1 + a_2),$$

$$a_0 = a_0^{(0)} + a_0^{(1)} + a_0^{(2)} + a_0^{(3)},$$

$$a_1 = a_1^{(0)} + a_1^{(1)} + a_1^{(2)},$$

$$a_2 = a_2^{(0)} + a_2^{(1)} + a_2^{(2)} + a_2^{(3)} + a_2^{(4)},$$

где $a_s^{(j)}$ - параметры, учитывающие: при $s=0$ ионную силу раствора по уравнению 3-го приближения теории Дебая-Хюккеля ($j=0$) и неспецифические межйонные взаимодействия компонентов раствора вида c - a ($j=1$), c - c ($j=2$), a - a ($j=3$); при $s=1$ - специфические взаимодействия B_i - c ($j=0$), B_i - a ($j=1$), B_i - n ($j=3$), а при $s=2$ - вида B_i - c - a ($j=0$), B_i - c - c ($j=1$) или B_i - a - a ($j=2$), B_i - n - c ($j=3$) и B_i - n - a ($j=4$); c - катионы, a - анионы, n - нейтральные частицы раствора; здесь и далее: T - абсолютная температура;

$\gamma_{B_i}, z_{B_i}, m_{B_i}, a_{B_i}$ - коэффициент активности, заряд, концентрация и активность частицы B_i .

Тогда для $B_i \equiv M$, если M - ион произвольного заряда, $a_s^{(j)}$ может быть определена серией зависимостей

$$a_0^{(0)} = -A^\varphi \left(I^{0.5} / (1 + bI^{0.5}) + 2b^{-1} \ln(1 + bI^{0.5}) \right),$$

$$a_0^{(1)} = \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + |z_M|^{-1} \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca},$$

$$a_0^{(2)} = \sum_c \sum_{c' > c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'},$$

$$a_0^{(3)} = \sum_a \sum_{d' > a} m_a m_{d'} \Phi_{ad'},$$

$$a_1^{(0)} = 2 \sum_c m_c \Phi_{Mc},$$

$$a_1^{(1)} = 2 \sum_a m_a B_{Ma} + Z \sum_a m_a C_{Ma},$$

$$a_1^{(2)} = 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn},$$

$$a_2^{(0)} = \sum_c \left(m_c \sum_a m_a \psi_{Mca} \right),$$

$$a_2^{(1)} = \sum_c \sum_{c' > c} m_c m_{c'} \psi_{cc'M},$$

$$a_2^{(2)} = \sum_a \sum_{d' > a} m_a m_{d'} \psi_{Mad'},$$

$$a_2^{(3)} = \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncM},$$

$$a_2^{(4)} = \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{Man},$$

где λ , ψ , и ζ - табулированные в работах К.S. Pitzer'a и других авторов эмпирические параметры. Первый из этих параметров представляет собой один из вариантов полуэмпирического уравнения 3-го приближения теории Дебая-Хюккеля, предложенного С.W. Davies [29], что позволяет, при необходимости, пренебречь остальными составляющими в случае определения коэффициентов активности в пресных водах, ограничиваясь вычислением только $a_0^{(0)}$.

Другие величины, входящие в эти зависимости, представляют собой

$$I = 0.5 \sum_i z_i^2 m_i ,$$

$$b = 1.2 ,$$

$$A^\varphi = 0.3369 - 6.32 \cdot 10^{-4} T + 9.14 T^{-1} - 1.35 \cdot 10^{-2} \ln T + 2.26 \cdot 10^{-3} (T - 263)^{-1} +$$

$$+ 1.92 \cdot 10^{-6} T^2 + 45.26 (680 - T)^{-1} ,$$

$$B'_{ij} = \left(\beta_{ij}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{0.5}) + \beta_{ij}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{0.5}) \right) I^{-1} ,$$

$$C_{ij} = C_{ij}^\varphi / \left(2 |z_i z_j| \right)^{0.5} ,$$

$$\Phi'_{i'j'} = {}^E \theta'_{i'j'}(I) ,$$

$$\Phi_{i'j'} = \theta_{i'j'} + {}^E \theta_{i'j'}(I) ,$$

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} g(\alpha_1 I^{0.5}) + \beta_{ij}^{(2)} g(\alpha_2 I^{0.5}) ,$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| .$$

Данные выражения, в свою очередь, включают табличные эмпирические параметры (α , β , C^φ и θ) и функции

$$g'(x) = -2x^{-2} (1 - (1+x+0.5x^2)\exp(-x)) ,$$

$$g(x) = 2x^{-2} (1 - (1+x)\exp(-x)) ,$$

$${}^E \theta'_{i'j'}(I) = 0.25 z_i z_{j'} I^{-1} (y_0(x_{i'j'}) - 0.5 y_0(x_{ii}) - 0.5 y_0(x_{j'j'})) ,$$

$${}^E \theta_{i'j'}(I) = 0.125 z_i z_{j'} I^{-1} (y_1(x_{i'j'}) - 0.5 y_1(x_{ii}) - 0.5 y_1(x_{j'j'})) - I^{-1} {}^E \theta'_{i'j'}(I) ,$$

где $x_{i'j'} = 6 z_i z_{j'} A^\varphi I^{0.5}$, а $y_0(x)$ и $y_1(x)$ - табличные интегральные функции, значения которых определяются по методу С.Е. Harvie путём аппроксимации полиномами Чебышева.

Активность растворителя – воды определяется с использованием аналогичного подхода, используя формулу:

$$a_{H_2O} = \exp(-\varphi M_{H_2O} \sum_i m_i / 1000) ,$$

где M_{H_2O} - молекулярный вес воды ($M_{H_2O} = 18$), а φ - осмотический коэффициент, определяемый по зависимостям:

$$\varphi = 1 + 2(a'_0 + a'_1 + a'_2) \sum_i m_i^{-1} ,$$

$$a'_0 = -A^\varphi I^{1.5} / (1 + b I^{0.5}) ,$$

$$a'_1 = \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\varphi + Z C_{ca}) + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + \sum_n \sum_{n' > n} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} ,$$

$$a'_2 = \sum_c \sum_{c' > c} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\varphi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_a \sum_{a' > a} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\varphi + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right) .$$

Входящие в эти выражения новые параметры определены К.С. Pitzer'ом как

$$B_{ca}^\varphi = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{0.5}) + \beta_{ca}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{0.5}) ,$$

$$\Phi_{ii'}^\varphi = \Phi_{ii'} + I\Phi'_{ii'} .$$

3.3. Кинетика геохимических процессов

Все химические реакции, составляющие реальные геохимические процессы, характеризуются различными скоростями своего протекания. Кинетические параметры большинства из них, ввиду слабой изученности механизмов, стадийности и зависимости от большого числа факторов, остаются не до конца определенными, а часто и вообще не изученными.

Прямой учет кинетики, может быть осуществлен, например, по формуле, следующей из зависимостей предложенных А.С. Lasaga [47],

$$v_r = k_r \delta_r (1 - n_o)^{2/3} (1 - e^{-L_r}) ,$$

где L_r - параметр насыщенности (логарифм отношения термодинамической константы равновесия и произведения активности реакции: $L_r = \ln K_{T,P,r} - \ln P_{a,r}$), v_r - текущая и k_r - справочная начальная (см. ТБД) скорости реакции растворения/осаждения минерала D_r , δ_r - его объемная доля в породе, n_o - открытая пористость породы ($(1 - n_o)^{2/3}$ - удельная площадь контакта раствора с породой).

Кроме того, часто используются приближенные методы, основанные на принципе задания «степени протекания» реакций. В этом случае, для константы равновесия (или изменения свободной энергии Гиббса, если применяется метод её минимизации) в каждый момент времени принимается:

$$K_{\tau,r} = \alpha_{\tau,r} K_{T,P,r} ,$$

где $\alpha_{\tau,r}$ и $K_{\tau,r}$ - кинетический параметр («степень протекания» реакции), использованный для учета времени, и текущая константа равновесия.

Используются также параметры

$$L_{r,\tau} = \ln K_{\tau,r} - \ln P_{a,r} ,$$

$$v'_r = d_r L_r / b_r ,$$

где L_r и v'_r - параметр насыщенности раствора и условная скорость осаждения минерала D_r в процессе г; d_r и b_r - относительная скорость диффузии и число составляющих минерал D_r независимых ("базовых") компонентов.

Учет кинетики в этом случае является упрощенным, но для большинства систем, если моделировать только их равновесное состояние или не переходить к шкале реального времени, дает вполне удовлетворительные результаты. После уточнения используемых значений d_r , исходя из натуральных или экспериментальных данных, полученных для условий рассматриваемой модели, данный подход может быть применен и для моделирования в реальном времени.

Определение кинетического параметра $\alpha_{\tau,r}$ может быть осуществлено, используя различные гипотезы о кинетике моделируемых реакций. В частности, можно, например, принять, что $P_{a,r}$ по мере приближения к равновесию изменяется пропорционально времени, а максимальная продолжительность взаимодействия раствора с заданным минералом $\tau_{max,r}$ обратно пропорциональна d_r (процесс лимитируется скоростью диффузионного переноса в растворе). Средние скорости реакций, протекающих как в прямом (в нашем случае - выпадение из раствора), так и в обратном (растворение минерала или газа) направлениях, могут быть приняты в частном случае одинаковыми, используя «принцип микроскопической обратимости» реакций растворения и осаждения минерала [48] или, ввиду преобладания в реальных природных системах условий недонасыщения и равновесия, осаждение может условно рассматриваться как «мгновенное». Тогда, если выбрать один из минералов системы в качестве опорного и задать для него максимальное время взаимодействия $\tau_{max,on}$, то для любого другого минерала оно составит

$$\tau_{max,r} = \tau_{max,on} (d_{on} / d_r) .$$

В этом случае

$$\alpha_{\tau,r} = \tau_{max,r} / \tau ,$$

где $\tau = \tau' \pm \Delta\tau$ (знак «+» при растворении, если $L < 0$, а «-» - при осаждении, когда $L > 0$), причем

$$\tau' = (K_{T,P,r} / K_{i-1,r}) \times \tau_{max,r} .$$

Параметр τ' здесь имеет смысл времени, «прошедшего» до начала моделируемого шага, а $K_{i-1,r}$ соответствует текущей константе равновесия на начало

очередного шага времени моделирования Δt (равно текущему $P_{a,r}$ на начало шага). При $\tau \geq \tau_{\max,r}, \alpha_{\tau,r} = 1$.

Влияние температуры на скорость протекания химических реакций может быть задано путем введения температурного коэффициента, определяющего во сколько раз возрастает скорость при повышении температуры, например, на 10° , устанавливаемого по экспериментальным данным. При этом для большинства относительно простых реакций такой коэффициент может быть принят равным 2.

4. Гидрогеохимические процессы и принципы их математического описания

Развитие теоретических моделей химического поведения системы вода-порода обусловило разработку различных подходов к физико-химическому моделированию как простых, так и сравнительно сложных геохимических процессов. Тем не менее, разработка универсальной методики, позволяющей решать широкий круг геохимических задач вне зависимости от действия различных ограничивающих факторов и обстоятельств, остается весьма актуальной. Исторически оформились два относительно самостоятельных направления физико-химического моделирования гидрогеохимических процессов.

Первый из них, обычно называемый методом *«минимизации свободной энергии»*, основан на расчетном определении равновесного состава рассматриваемой геохимической системы, используя данные по ее начальному *элементному* составу и состоянию, а также принципы равновесной химической термодинамики, в соответствии с которыми наиболее вероятным путем развития системы является ее переход в состояние, отвечающее минимуму суммарного изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) системы при заданных термодинамических условиях. Это направление развивается в России уже в течение длительного времени И.К. Карповым, К.В. Чудненко, Ю.В. Шваровым, Н.Н. Акинфиевым и др. Данный метод относительно прост и наиболее удобен в использовании при решении чисто геохимических задач, особенно когда они охватывают области высоких температур и давлений.

Второй путь, фигурирующий в литературе как метод «*констант равновесия*», предполагает задание начального состава системы в виде *сложных соединений*, реально установленных в составе фаз, составляющих изучаемую природную систему, и последовательное приближение этой системы к равновесному состоянию путем последовательного пошагового моделирования протекания каждой из возможных в ее пределах химических реакций и физико-химических процессов в соответствии с их текущим приоритетом. Такой путь оказывается более «прозрачным», с точки зрения понимания протекающих в системе процессов, и позволяет проследить ее последовательное развитие во времени, с учетом некоторых из элементов химической кинетики, хотя, в принципе, он использует те же самые уравнения физической химии, что и метод «минимизации». Данный метод нашел более широкое распространение за рубежом в работах Н.С. Helgeson'a, К.С. Pitzer'a, J.H. Weare и многих других исследователей. В России данное направление развивали В.Н. Озябкин, Г.А. Соломин, автор данной работы и др. Данное направление обладает рядом преимуществ при проведении расчетов *с участием водных растворов* и рассматривается ниже более подробно.

Основные гидрогеохимические процессы включают: комплексообразование, растворение-осаждение (эвазию-инвазию газов), сорбцию-десорбцию и радиоактивный распад*. Кроме них, большинство моделирующих программ обычно включают расчет смещения растворов, испарения растворителя, привнос-вынос заданных компонентов и некоторые другие процессы, которые не представляют особой сложности и здесь специально не рассматриваются.

Расчет модели комплексообразования, необходимый для изучения форм миграции и определения действительных (а не валовых, получаемых при химическом анализе) концентраций компонентов в растворе из R_r ионных ассоциатов и комплексных соединений, включённых в систему моделирования, применительно к принятой форме записи элементарной реакции (см. разд. 1.3), проводится по формулам

$$m_{D_r} = K_{T,P,r} P_{\gamma,r}^{-1} \prod_i^n m_{B_i}^{b_i} ,$$

$$m_{B_j,\Sigma} = \sum_r K_{T,P,r} P_{\gamma,r}^{-1} b_j \prod_i^n m_{B_i}^{b_i} ,$$

* Или любой другой вид деградации компонентов, например, биodeградацию.

где $i = \overline{1, n}$, $r = \overline{1, R_r}$, $j \in i$, $i \subset r$ и

$$m_{B_j} = m_{B_j, \Sigma} / \left(\sum_r K_{T, P, r} P_{\gamma, r}^{-1} b_j m_{B_j}^{b_j-1} \prod_l m_{B_l}^{b_l} \right), \quad l = i \setminus j .$$

Текущие содержания иона водорода, гидроксил-иона и активность электронов, используемая при моделировании окислительно-восстановительных взаимодействий, определяются на основе условия электронейтральности

$$m_{H^+, OH^-} = f \left(\sum_i z_i m_i = 0 \right)$$

и зависимости

$$a_{e^-} = \exp \left(- \frac{F}{RT} \cdot Eh \right),$$

где z – заряд, F – постоянная Фарадея и Eh – окислительно-восстановительный потенциал раствора.

Сходимость расчета комплексообразования обеспечивается путем итераций по методам среднего геометрического, а затем Ньютона, отдельно сначала по катионам, потом по анионам и нейтральным частицам, после чего оценивается электронейтральность, подбирается m_{H^+, OH^-} (в заданном интервале, исходя из условия минимума невязки электронейтральности) и вычисляются величины pH и Eh раствора.

Моделирование растворения-осаждения в этом случае проводится по зависимостям

$$K_{\tau, r} = \alpha_{\tau, r} K_{T, P, r},$$

$$L_r = \ln K_{T, P, r} - \ln P_{a, r},$$

$$r = \eta_{|v|=\max},$$

$$P_{\gamma, r} = \gamma_{D_r} \prod_i \gamma_{B_i}^{-b_i} \quad \text{и} \quad K_{\tau, r} = P_{\gamma, r} \prod_i (m_{B_i} + x_{D_r})^{-b_i}.$$

Здесь $\alpha_{\tau, r}$ и $K_{\tau, r}$ – кинетический параметр, использованный для учета времени, и текущая константа равновесия (см. разд. 3.3); L_r и v_r – параметр насыщенности раствора и условная скорость осаждения минерала D_r в процессе r ; m_{B_i} – молярность частицы раствора B_i , входящей в минерал D_r ; $P_{\gamma, r}$ – произведение коэффициентов активности для реакции r в соответствии с законом действия масс; x_{D_r} – недостаток

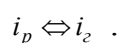
насыщения раствора по отношению к минералу D_r или шаг реагирования (число молей породы, переводимых в единицу объема раствора на каждой итерации по минералам породы; определяется итерационным путем по методу дихотомии).

В общем случае расчет, используя эти формулы, сводится к следующему:

- 1) вычисляются молярные концентрации, коэффициенты активности и активности компонентов системы;
- 2) рассчитываются термодинамические константы равновесия;
- 3) с помощью расчета комплексообразования исходные концентрации и коэффициенты активности «исправляются» на «действительные»;
- 4) определяются произведения активности, коэффициентов активности, условные скорости, кинетические параметры и текущие константы равновесия;
- 5) с использованием метода последовательных приближений по специальному алгоритму оцениваются величины недостатка насыщения раствора;
- 6) для реакции, протекающей с наибольшей скоростью, или для всех возможных реакций одновременно выполняется шаг моделирования (x_{D_r} добавляется к реагентам и вычитается из содержания продукта реакции - минерала);
- 7) все необходимые вычисления повторяются до достижения $K_{\tau,r} = \alpha_{\tau,r} K_{T,P,r}$ для всех минералов системы.

Расчет водно-газовых равновесий может использовать несколько иной подход, отличающийся применением вместо термодинамических зависимостей эмпирических (экспериментальных) данных по растворимости газов в водных растворах. Он предназначен для обработки данных по составу водорастворенных и свободных газов и расчета фазовых равновесий в системе вода - природный газ, в том числе при совместном моделировании геохимических процессов в системе вода-газ-порода.

Основой методики физико-химического анализа водно-газовых равновесий являются зависимости закона действующих масс и метода активности. Для каждого компонента i из n компонентов растворенной в подземной воде газовой смеси в этом случае рассматривается обратимая реакция перехода из раствора в свободную фазу



Закон действия масс для неё может быть записан в виде

$$\frac{F_i^0}{F_i} = 1 ,$$

где F_i^0 , F_i - фугитивность (летучесть) газа в свободной фазе и в *гипотетической* равновесной с раствором свободной газовой фазе.

Степень насыщения водного раствора газом i оценивается, как и для минералов породы, с помощью индекса недонасыщенности

$$Q_i = \frac{F_i}{F_i^0}.$$

Наиболее простой подход к оценке степени газовых равновесий заключается в непосредственном определении фугитивности F_i каждого газа i в гипотетической равновесной с раствором свободной газовой фазе с помощью полуэмпирических методов, предложенных А.Ю. Намиотом, Е.С. Баркан и др. В этом случае для их расчета может быть использован ряд поправочных коэффициентов и регрессионных уравнений, полученных в результате обработки экспериментальных данных, которые описывают необходимые термодинамические параметры, растворимость и распределение газов между фазами в зависимости от состава каждой из них и заданных термобарических условий.

В целом, алгоритм вычислений сводится в этом случае к следующему:

1) Исключение воздуха из состава газовой фазы для проб, отобранных в зонах замедленного и весьма замедленного водообмена:

$$\Delta C_{N_2} = C_{O_2} \frac{78.09}{20.95}, \quad \Delta C_{Ar} = C_{O_2} \frac{0.9323}{20.95}, \quad (\text{ппр } \Delta C_{N_2} > C_{N_2}, \quad \Delta C_{N_2} = C_{N_2},$$

$$\text{а при } \Delta C_{Ar} > C_{Ar}, \quad \Delta C_{Ar} = C_{Ar}),$$

$$C'_{N_2} = C_{N_2} - \Delta C_{N_2}, \quad C'_{Ar} = C_{Ar} - \Delta C_{Ar},$$

$$C_j = C_j \quad \text{для } j = \overline{1, n} \setminus \{Ar, N_2, O_2\},$$

$$C''_{O_2} = C_{O_2} - \Delta C_{N_2} \frac{20.95}{78.09}, \quad C''_i = 100 \frac{C'_i}{\sum_{i=1}^n C'_i},$$

где C , C' , C'' - соответственно начальные, промежуточные и конечные (без воздуха) концентрации растворенного газа (%-об.); ΔC - значения поправок.

В случае, если воздух «захвачен» в пробу до замера величины газонасыщенности G , последняя также исправляется

$$G' = G \left[1 - 0.01 \left(\Delta C_{N_2} + \Delta C_{Ar} + \Delta C_{N_2} \frac{20.95}{78.09} \right) \right].$$

2) Определение состава водорастворенного газа, приведенного к растворимости в чистом растворителе при 0°C и 0.1 МПа:

$$G'' = G'(0.99853 - 4.09876 \times 10^{-3} t), \quad b'_i = 10 \frac{C_i''}{\rho - M} G'',$$

$$k_i = f_{1,i}(m, t), \quad b_i = k_i b'_i, \quad N_i = (b_i / V_i) / \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{V_i},$$

где G'' - приведенная газонасыщенность, м³ газа/м³ раствора; t - температура, °С; k_i и $f_{1,i}$ - коэффициент приведения и регрессионное уравнение его зависимости от m и t ; b'_i и b_i - приведенные содержания газа без учета и с учетом высаливания, соответственно (м³/1000 кг Н₂О); m , ρ и M - сумма г-экв/л катионов (либо анионов), плотность раствора при нормальных условиях в кг/м³ и его минерализация в г/л (1 г/л = 1 кг/м³), соответственно; V_i - мольный объем газа; N_i - мольная доля газа в растворе.

Вид функции $f_{1,i}$ для области 10-100 °С получен нами в результате обработки экспериментальных данных В.В. Павленко и др., Г. Лонга, Г. Кьеричи, А.Е. Маркхама, К.А. Кобе и др. по зависимости коэффициентов Сеченова от минерализации и температуры

$$f_{1,i} = 10^{m(k'_i - 0.00445m)}; \quad k'_i = f_{2,i}(t).$$

Функция $f_{2,i}$ и последующие определяются при помощи серии из 47-и уравнений регрессии, полученных в результате обработки соответствующих табличных или экспериментальных данных, приводимых в справочной литературе.

3) Вычисление давления и состава гипотетической свободной газовой фазы, равновесной с раствором, и определение степени газонасыщения вод

$$K'_i = f_{3,i}(t, P_r), \quad \sum_{i=1}^n K'_i N_i = 1,$$

где K'_i - константы фазового распределения, $f_{3,i}$ - уравнения регрессии для их определения, полученные в результате обработки табличных значений, приведенных в работах А.Ю. Намиота, А.Н. Воронова и др.; P_r - давление насыщения воды газом, равное давлению гипотетической равновесной с раствором газовой фазы.

Расчет осуществляется путем последовательных приближений, например, по методу дихотомии. Исходя из очевидного условия $P_r \leq P$ (P - пластовое давление в МПа), в случае необходимости, отыскивается максимально возможное (предельное) для данного раствора значение величины исходной газонасыщенности. После определения величины P_r и соответствующих значений K'_i состав гипотетической свободной газовой фазы рассчитывается по зависимости

$$C_i = 100 \frac{K'_i N_i V_i}{\sum_{i=1}^n K'_i N_i V_i} .$$

Затем, по величине коэффициента газонасыщения $k_H = P_r/P$ может быть проведена ориентировочная оценка расстояния точки опробования от залежи в плане $l_{\text{п}}$ и по вертикали $l_{\text{в}}$ по зависимостям, полученным применительно к геохимическим условиям относительно хорошо изученных опорных месторождений - аналогов в изучаемом регионе

$$l_{\text{п},j} = f_{4,j}(k_H), \quad l_{\text{в},j} = f_{5,j}(k_H), \quad j = \overline{1, N},$$

где j - месторождение-аналог; $f_{4,j}$ и $f_{5,j}$ - соответствующие уравнения регрессии, полученные, например, нами для ряда месторождений в Восточной и Западной Сибири.

4) Определение характерных параметров газовой фазы, парциальных давлений и фугитивностей

$$P_{\text{PS}} = \frac{100P_r}{\sum_{i=1}^n C_i P_{\text{KR},i}}, \quad T_{\text{PS}} = \frac{100T}{\sum_{i=1}^n C_i T_{\text{KR},i}}, \quad \rho = \sum_{i=1}^n \rho_i C_i / 100, \quad \rho_0 = \rho_0 / 1.293,$$

$$z = f_6(P_{\text{PS}}, T_{\text{PS}}), \quad D = f_7(P_{\text{PS}}, T_{\text{PS}}), \quad L' = f_8(P_{\text{PS}}, T_{\text{PS}}), \quad P_i = N_i P_r$$

$$\varphi_i = \exp \left[\ln L' + \frac{D}{1.987} \left(\frac{1}{T_{\text{PS}}} - \frac{T_{\text{KR},i}}{T} \right) + (z-1) \left(\frac{1}{P_{\text{PS}}} - \frac{P_{\text{KR},i}}{P_r} \right) \right], \quad F_i = \varphi_i P_i,$$

где P_r, T - пластовые, $P_{\text{KR}}, T_{\text{KR}}$ - критические индивидуальных газов (МПа и К) и $P_{\text{PS}}, T_{\text{PS}}$ - псевдоприведенные для газовой смеси давления и температуры, соответственно; $\rho_i, \rho_0, \rho_{\text{в}}$ - плотности индивидуального газа i , газовой смеси в свободной фазе при нормальных условиях ($\text{кг}/\text{м}^3$) и относительная плотность газа по воздуху; z, D, L' - обобщенный коэффициент сверхсжимаемости, отклонение значения энтальпии газа от его энтальпии в идеальном состоянии и обобщенный коэффициент фугитивности, определяемые, как функции f_6, f_7 и f_8 псевдоприведенных давлений и температуры по регрессионным уравнениям, полученным в результате обработки данных, табулированных в работах Е.С. Баркан, А.Н. Воронова и др.; P_i, φ_i, F_i - парциальное давление, определяемый по способу Ньютона коэффициент фугитивности и фугитивность свободного газа и смеси, соответственно.

Плотность газа в пластовых условиях находится по уравнению

$$\rho_{\text{пл}} = \rho_0 \cdot \frac{273.15 \cdot P}{0.1033 \cdot zT},$$

а значения низшей и высшей теплоты сгорания по зависимостям

$$Q_H = 0.01 \sum_{i=1}^n Q'_i C_i, \quad Q_B = 0.01 \sum_{i=1}^n Q''_i C_i,$$

где Q'_i , Q''_i - низшая и высшая теплоты сгорания чистого газа при 20 °С и 0.1 МПа в кДж/м³.

Фазовый тип залежи прогнозируется по коэффициентам

$$a_1 = \frac{C_{iC_4H_{10}}}{C_{nC_4H_{10}}}, \quad a_2 = \frac{C_{iC_3H_{12}}}{C_{nC_3H_{12}}}, \quad a_3 = \frac{C_{CH_4}}{\sum_{m=2}^6 C_{C_mH_{2m+2}}}.$$

На основе анализа данных по изученным месторождениям Сибири может быть принято, что залежь относится к газовому типу при $a_1 > 0.95$, $a_2 > 2.5$ и $a_3 > 30$, к нефтяному - при $a_1 < 0.65$, $a_2 < 1.2$ и $a_3 < 10$, и к газоконденсатному типу при промежуточных значениях этих коэффициентов.

Верхний и нижний пределы конденсатности газовой фазы вычисляются по эмпирической зависимости, полученной по результатам проведенных в этом регионе исследований на конденсатность

$$K_k = 390 - 19.5 a_3 \pm 30,$$

где K_k - коэффициент конденсатности, представляющий собой отношение объема стабильного конденсата к объему газовой смеси (см³/м³).

Ориентировочный абсолютный «возраст» гипотетического равновесного с раствором или реального свободного газа вычисляется по формуле В.П. Савченко-А.Л. Козлова, применимой для свободной (в том числе гипотетической) газовой фазы,

$$\tau = 25 \frac{C_{He}}{C_{Ar}},$$

где τ - возраст газа в млн. лет.

Приведенный алгоритм расчета водно-газовых равновесий позволяет проводить обработку информации не только по водорастворенным, но и по свободным и попутным газам, т.е. решать как прямые, так и обратные задачи. При отсутствии сведений о величине газонасыщенности подземных вод, например, может быть вычислена величина предельной растворимости газа в воде, что дает представление о составе возможных месторождений нефти и газа и величине газонасыщения вод вблизи залежей, а также позволяет моделировать процессы их взаимодействия с окружающими подземными водами.

Особый случай физико-химического взаимодействия водного раствора с породой представляет **ионообменная сорбция**, для моделирования которой чаще всего используется метод, основанный на применении констант фазового распределения, которые определяются по данным лабораторных экспериментов или полевых (натурных) геомиграционных опытов,

$$K_{p,r} = \frac{C_{B_i,ТВ}}{C_{B_i,ж}}, \quad C_{B_i,ТВ} = K_{p,r} \cdot C_{B_i,ж} \cdot$$

где индексы «ТВ» и «ж» обозначают твердую и жидкую фазы.

Очевидно, что в данном случае $K_{p,r} = K_{T,P,r} P_{\gamma,r}$ и при наличии термодинамических параметров и способа оценки активности частиц раствора сорбированных на поверхности минералов для описания сорбции может использоваться обычный физико-химический подход, описанный выше.

В модели ионообменной сорбции принято, что ёмкость обмена, сосредоточенная на поверхности водонасыщенной твёрдой фазы, является электронейтральной за счёт компенсации разности заряда сорбированных из раствора катионов и/или анионов ионами OH^- или H^+ , являющимися продуктом диссоциации растворителя – воды. Величина ёмкости обмена считается постоянной.

Радиоактивный распад или иные виды разложения компонентов системы, которые в некоторых случаях должны учитывать геохимические модели, рассчитывается достаточно просто. Для этого используется формула, отражающая закон радиоактивного распада:

$$A_{\tau} = A_0 e^{-\lambda \tau},$$

где A_0 и A_{τ} - начальная и текущая радиоактивность (или концентрация, поскольку они прямо пропорциональны друг другу) распадающегося элемента, λ - постоянная распада ($\lambda = T_{1/2}^{-1} \ln 2$, где $T_{1/2}$ – период полураспада), τ - время.

Долгоживущими дочерними продуктами, образующимися в случае радиоактивного распада в очень небольших количествах, обычно пренебрегают. При необходимости, зная количество вещества претерпевшего превращение и удельный выход дочерних продуктов, их концентрации несложно вычислить.

Пересчеты плотности и вязкости раствора выполняются при каждом изменении состава раствора или термобарических параметров по эмпирическим

зависимостям:

$$\rho' = 1000 N_w + \sum_i N_i K_{\rho,i} ,$$
$$\rho = \rho' \times \frac{1+(4.284-6.8 \cdot 10^{-3} M) \times 1 \cdot 10^{-10} P}{a+bT} ,$$
$$\mu = \frac{1 \cdot 10^{-6} \rho}{4.9071 \cdot 10^{-11} t^4 - 1.2506 \cdot 10^{-8} t^3 + 1.2159 \cdot 10^{-6} t^2 - 6.0732 \cdot 10^{-5} t + 1.8152 \cdot 10^{-3}} ,$$

где ρ' , ρ – плотность при стандартных и текущих условиях; N_w , N_i – мольные доли воды и соли i в растворе; $K_{\rho,i}$ – плотностная константа соли i ; M – минерализация раствора; P , T , t – давление и температура в К и $^{\circ}\text{C}$; a , b – эмпирические константы (при $T > 323.1$, $a = 0.819$, $b = 6 \cdot 10^{-4}$, иначе $a = 0.811$, $b = 4.2 \cdot 10^{-4}$).

В моделях теплопереноса, ввиду недостаточной изученности его параметров, обычно условно принимается, что теплоемкость и теплопроводность раствора и пород не зависят от их состава и температуры.

5. Совместное моделирование геофильтрации, теплопереноса и геомиграции на пространственных сетках

При совместном моделировании геофильтрации, теплопереноса и геомиграции на пространственных сетках в последнее время обычно применяется подход, который предусматривает расщепление вычислений на условно независимые гидродинамическую, геотемпературную и геохимическую составляющие. При моделировании используются численные методы, для чего рассматриваемая область фильтрации разбивается на относительно однородные по фильтрационно-ёмкостным свойствам и составу пород и флюидов блоки, образующие 1-, 2- или 3-мерную пространственную сетку. Между ячейками такой сетки имитируется фильтрация водных растворов, теплоперенос и связанные с ними процессы гидродинамической и диффузионной дисперсии вещества вод и смешения растворов с использованием методов конечных разностей, конечных элементов или граничных интегральных уравнений. На каждом шаге или через заданное число временных шагов геофильтрации и теплопереноса, если последний учитывается, для всех расчетных блоков выполняется моделирование действия внешних и внутренних источников-стоков вещества. Кроме собственно привноса-выноса (например раствора, работающими закачными и откачными скважинами), под последними обычно

подразумеваются ещё и гидрогеохимические процессы: растворение-осаждение, сорбция-десорбция и радиоактивный распад или биодеградация, причем каждый из таких процессов также рассматривается как условно независимый.

По сравнению с применявшимися ранее аналитическими методами, практически всегда требующими более или менее значительной схематизации природных условий, численные методы позволяют в большинстве случаев лучше учесть пространственную неоднородность фильтрационных свойств и состава пород и флюидов, сложный характер и разнообразие граничных условий, инфильтрацию, перетекание, изменение *РТ*-условий и другие факторы, реально присущие сложным гидрогеологическим объектам. Это дает возможность получения с их помощью более точных и достоверных оценок поведения водоносной системы. В то же время, в определенных ситуациях при этом может возникать катастрофическое накопление чисто математических ошибок, связанных с дискретной аппроксимацией дифференциальных уравнений разностными методами. Кроме того, современный уровень как теоретического, так и практического развития методов, программ и технического обеспечения численного моделирования геофильтрации и геохимических процессов во многих случаях пока еще явно недостаточен и универсален для их применения в весьма сложных гидрогеологических условиях без существенного их упрощения и схематизации.

Наряду с традиционными областями использования численного моделирования, особый интерес представляет его применение для создания и эксплуатации постоянно действующих моделей реальных гидрогеологических объектов. Такие модели могут постепенно уточняться и/или изменяться по мере накопления гидрогеологической информации.

Конкретная реализация методов численного моделирования в значительной мере определяется принятыми *способами описания* фильтрационного поля, которые подразделяются на

- a) вероятностно-разностные методы конечных элементов (МКЭ), дискретизирующие область фильтрации в виде расчетной сетки, состоящей из криволинейных (призматических) элементов,
- b) методы конечных разностей (МКР), рассматривающие прямолинейную блочную структуру пласта,

с) и методы граничных уравнений (МГУ), отдельно учитывающие фильтрацию в пористой матрице породы и по системам пронизывающих её трещин.

Среди них МКР имеют более простую и наглядную в отношении геометрии потоков структуру и находят более широкое применение в отечественной практике.

Рассмотрим более подробно, как практически используются рассмотренные в предыдущих главах теоретические положения при программной реализации основных этапов численного моделирования геомиграции, на примере конкретного моделирующего программного комплекса (ПК) HydroGeo, являющегося обычным Windows приложением [4, 5].

Для моделирования геофильтрации в нем используется наиболее простая конечно-разностная (МКР) форма дифференциального уравнения нестационарной плановой фильтрации (уравнение Г.Н. Каменского), которая в общем случае, при напорном режиме фильтрации, имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T_x \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \dots + W = \mu \frac{\partial H}{\partial \tau} ,$$

где T – водопроводимость, H – напор, W – расход источников/стоков, μ – удельная емкость пород (водоотдача), τ - время, а «...» здесь и далее заменяет аналогичные предшествующему члены по пространственным координатам y и z .

Переход от дифференциальной записи к разностной может быть выполнен после разбивки области фильтрации на сеть элементарных блоков и записи для каждого блока уравнения баланса воды (рис. 5.1).

Тогда частный дифференциал напора по направлению X может быть приближенно аппроксимирован «левой» или «правой» разностями (по другим осям координат аналогично)

$$\frac{\partial H}{\partial x} \approx \frac{H_{ij} - H_{i,j-1}}{\Delta x_{j-1}} \approx \frac{H_{i,j+1} - H_{ij}}{\Delta x_j} ,$$

а дифференциал напора по времени

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} \approx \frac{H_{ij}^k - H_{ij}^{k-1}}{\Delta \tau^{k-1}} \approx \frac{H_{ij}^{k+1} - H_{ij}^k}{\Delta \tau^k} ,$$

где $\Delta \tau^{k-1}$ и $\Delta \tau^k$ – интервалы времени между моментами $k-1$ и k , k и $k+1$.

Изменение водопроводимости учтем как $\frac{\partial}{\partial x} T_x \approx T_j$, где T_j – средняя проводимость между узлами. В таком случае двойной дифференциал по x может быть

аппроксимирован в виде двойной разности

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T_x \frac{\partial H}{\partial x} \right) \approx \frac{\frac{T_j(H_{i,j+1} - H_{i,j})}{\Delta x_j} - \frac{T_{j-1}(H_{i,j} - H_{i,j-1})}{\Delta x_{j-1}}}{\frac{\Delta x_j + \Delta x_{j-1}}{2}} = \frac{2T_j(H_{i,j+1} - H_{i,j})}{\Delta x_j(\Delta x_j + \Delta x_{j-1})} - \frac{2T_{j-1}(H_{i,j} - H_{i,j-1})}{\Delta x_{j-1}(\Delta x_j + \Delta x_{j-1})}.$$

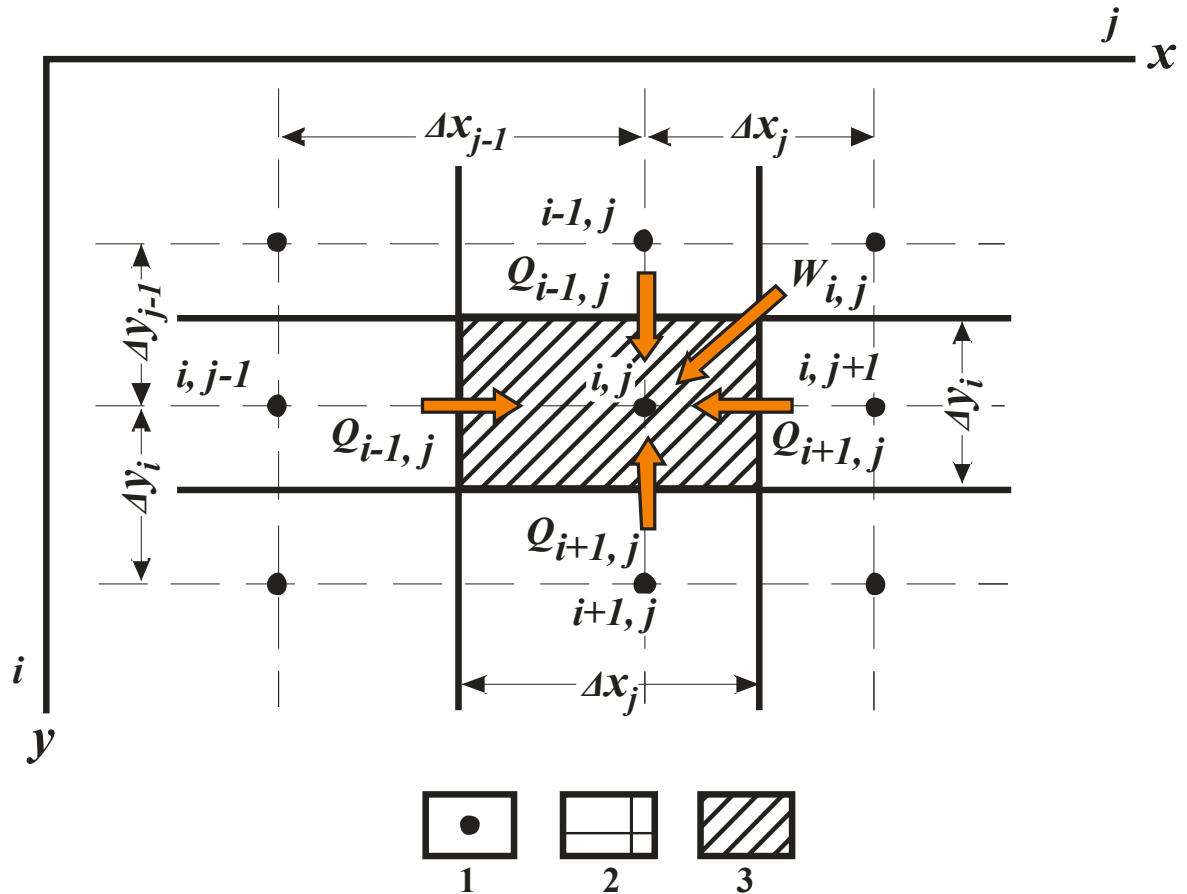


Рис. 5.1. Схема баланса расходов элементарного блока в плане
1 – узел, 2 – расчетная сетка, 3 – расчетный блок

Подставляя эти зависимости в уравнение Каменского и упрощая с введением удельной межблочной проводимости $p_{i,j} = \frac{T_{i,j} \Delta y_i^*}{\Delta x_j}$ и удельной (по мощности) ёмкости $E_{i,j} = \mu_{i,j} \Delta x_j^* \Delta y_i^*$ где * относится к размерам блока, а также учитывая, что $(\Delta x_j + \Delta x_{j-1})/2 = \Delta x_j^*$ (см. рис. 5.1), получаем для каждого блока в k -ый момент времени уравнения:

$$p_{i,j+1}(H_{i,j+1}^k - H_{i,j}^k) + p_{i,j-1}(H_{i,j-1}^k - H_{i,j}^k) + \dots + W_{i,j}^k = E_{i,j} \frac{H_{i,j}^k - H_{i,j}^{k-1}}{\Delta \tau},$$

или это же выражение

$$= E_{i,j} \frac{H_{i,j}^{k+1} - H_{i,j}^k}{\Delta \tau},$$

с учетом аппроксимации дифференциала напора по времени в виде левой или правой разности. Эти уравнения, записанные через правую, либо левую, разность напоров, образуют систему уравнений, требующую решения относительно неизвестных

напоров, отстоящих на Δt от текущего момента времени, в который напоры полагаются известными. Число таких уравнений равно числу расчетных блоков сеточной модели.

С чисто вычислительной точки зрения, решение такой системы уравнений в значительной мере зависит от *пространственной* (способ задания расчетной сетки, определение внешних и внутренних гидродинамических границ и неоднородности ФЕС пород) и *временной* (задание временных расчетных шагов фильтрации, а также изменчивости граничных условий и расчетных параметров во времени) схематизации модели, поскольку из-за погрешностей при замене дифференциальных выражений разностями решение может стать неустойчивым или расходящимся во времени.

Некоторые пожелания относительно такой схематизации могут быть сформулированы на основе имеющегося опыта:

- 1) схематизация должна обеспечивать «разумное» время счета и затраты памяти ЭВМ (обычно это не более $n \cdot 10\,000$, например плановая модель 100 на 100 шагов сетки),
- 2) при неравномерной разбивке отношение линейных размеров блоков по всем осям не должно превышать 5-7,
- 3) размеры блоков должны обеспечивать выполнение условия, чтобы между всеми границами было не менее одного блока (например, между скважинами, скважиной и рекой и т.п.),
- 4) плановые размеры блоков должны быть такими, чтобы горизонтальные и вертикальные составляющие потока были сопоставимы,
- 5) заданная схематизация должна быть такой, чтобы применяемый алгоритм обеспечивал устойчивость разностной схемы при различной дискретизации расчетов по времени.

Наиболее просто данная система уравнений решается на основе использования выражений с правой разностью. В этом случае в каждом из уравнений известны все напоры на шаге времени k и остается определить лишь один неизвестный напор на шаге $k+1$. К сожалению, в большинстве случаев этот способ не находит практического применения, поскольку накладывает слишком жесткие ограничения на размер шага по времени, без которых решение становится расходящимся. Его использование носит название «явной» разностной схемы. Несколько лучше, хотя также не во всех случаях,

сходимость «неявной» схемы Либмана, использующей левую разность, когда в каждом из уравнений известна лишь одна величина напора, взятая с шага $k-1$, а все остальные являются неизвестными. В этом случае решение может быть найдено лишь при совместном использовании всех уравнений системы, число которых равно числу неизвестных величин напоров. Кроме того, ее применение отличается очень медленным сходимением итерационного счета, и требует больших затрат машинного времени.

Поэтому на практике чаще применяются различные варианты смешанных «явно-неявных» схем, получаемых путем приравнивания левой разности в правой части системы уравнений двух их левых частей с весовым коэффициентом, который может меняться от 0 до 1, причем в первой из них подставляются известные напоры с предшествующего временного шага, а во второй неизвестные напоры текущего шага по времени. Очевидно, что при весовом коэффициенте, равном 0, схема «с весами» превращается в явную схему, а при коэффициенте, равном 1 – в неявную. Применение такого подхода, как показывает опыт, существенно улучшает сходимость расчета и ускоряет его.

Существующие методы решения получаемых таким образом систем уравнений подразделяются на **прямые**, использующие методы матричной алгебры (например, метод исключения Гаусса или прогонки с переменной ее направлений), и **итерационные**, когда решение находится подбором значений неизвестных напоров по специальному алгоритму (методы сопряженных градиентов, релаксации и др.).

И те и другие могут быть реализованы различным образом. Например, в HydroGeo для **моделирования геофильтрации** использован метод конечных разностей в форме, предусматривающей итерационный расчет напоров/давлений с использованием методов релаксации и переменных направлений по зависимости (при итерационном «прогоне» матрицы блоков в направлении роста индекса i)

$$H^k = \frac{\omega(p_{i-1}H_{i-1}^k + p_{i+1}H_{i+1}^{k-1} + \dots + E/\Delta\tau \times H^{k-1} + W^{k-1})}{p_{i-1} + p_{i+1} + \dots + E/\Delta\tau} + (1-\omega)H^{k-1},$$

где p – межблочная проводимость между текущим и смежными блоками по координате с индексом блоков i , E – текущая удельная ёмкость блока, ω – ускоряющий коэффициент релаксации (по умолчанию используется верхняя релаксация с $\omega=1.7$), $\Delta\tau$ - шаг времени.

В плане (проекция ХУ) по направлению x , между блоками i и $i+1$, (схема последовательного соединения проводников)

$$p_{i,i+1} = \frac{2\Delta y_i K_i m_i K_{i+1} m_{i+1}}{\Delta x_{i+1} K_i m_i + \Delta x_i K_{i+1} m_{i+1}},$$

в разрезе по направлению z , между блоками i и $i+1$

$$p_{i,i+1} = \frac{2\Delta x_i \Delta y_i K_i K_{i+1}}{\Delta z_{i+1} K_i + \Delta z_i K_{i+1}};$$

удельная упругая ёмкость напорного блока

$$E_i = \frac{K_i}{a_i} \Delta x_i \Delta y_i m_i,$$

а удельная гравитационная ёмкость безнапорного блока

$$E_i = n_i \Delta x_i \Delta y_i m_i,$$

где K - коэффициент фильтрации, m - мощность, a - коэффициент пьезопроводности и n - коэффициент открытой пористости блока i .

Расчет поля напоров в безнапорной модели дополняется, по сравнению с вычислением напорного поля, пересчетом (корректировкой) уровней в верхних блоках, содержащих воду (путем пересчета их обводненной мощности), после чего итерационные циклы расчета напорного поля повторяются до достижения заданной точности.

Зная распределение напоров и межблочные проводимости несложно определить межблочные расходы (Q), объёмы перетоков, скорости фильтрации и т.п., поскольку

$$Q_{i,i\pm 1} = p_{i,i\pm 1} \Delta H_{i,i\pm 1}.$$

Отметим, что приведенную схему несложно преобразовать для использования вместо напоров (H) приведенных давлений (P). В этом случае вместо коэффициентов фильтрации (K) должны использоваться коэффициенты проницаемости ($K_{\text{п}}$), плотность (ρ) и вязкость (η) растворов, а также величина ускорения свободного падения (g):

$$P = \rho g H,$$

$$K = \frac{K_{\text{п}}}{\eta} \rho g.$$

Моделирование кондуктивного теплопереноса осуществляется полностью аналогично моделированию геофильтрации, в ходе независимого цикла. Формула метода релаксации при этом принимает вид:

$$T^k = \frac{\omega(p'_{i-1} T_{i-1}^k + p'_{i+1} T_{i+1}^{k-1} + \dots + C / \Delta \tau \times T^{k-1})}{p'_{i-1} + p'_{i+1} + \dots + C / \Delta \tau} + (1 - \omega) T^{k-1},$$

где T - абсолютная температура, p' – межблочная теплопроводимость, C – удельная объемная теплоёмкость блока.

Соответственно, в плане

$$p'_{i,i+1} = \frac{2\Delta y_i \lambda_i m_i \lambda_{i+1} m_{i+1}}{\Delta x_{i+1} \lambda_i m_i + \Delta x_i \lambda_{i+1} m_{i+1}},$$

в разрезе

$$p'_{i,i+1} = \frac{2\Delta x_i \Delta y_i \lambda_i \lambda_{i+1}}{\Delta z_{i+1} \lambda_i + \Delta z_i \lambda_{i+1}},$$

и объемная теплоёмкость блока

$$C_i = c_i \Delta x_i \Delta y_i m_i,$$

где λ - коэффициент теплопроводности, c – объёмная теплоёмкость пород блока.

Изменение температуры (увеличение) за счет конвективного теплопереноса, если принять, что теплоемкость раствора не зависит от его состава и температуры, в этом случае составит для смеси двух растворов

$$\Delta T = v_0 T_0 + v T - T_0,$$

и при втекании раствора в блок породы, насыщенный водой,

$$\Delta T = c_w (c \times (1 - n) + c_w n)^{-1} \times n \times (v_0 T_0 + v T - T_0),$$

где c_w , c - объёмные теплоемкости раствора и скелета породы; n , v_0 , v - открытая пористость блока и объёмные доли смешивающихся растворов (находившегося в блоке до втекания новой порции и втекающего в блок, соответственно) в д.е.; T_0 , T - исходная температура в блоке и температура втекающего в него раствора.

В случае использования совместной системы уравнений тепломассопереноса и физико-химических процессов в движущемся потоке вод обычно рассматривается несколько различных явлений, основными среди которых являются [8]:

1) **Конвективный перенос** фильтрующимся потоком (вынужденная конвекция) под действием гидравлического градиента, протекающий со скоростью $u=v/n$, где v – скорость фильтрации Дарси, а n – эффективная пористость. Удельный поток вещества (масса вещества, перемещающаяся в единице объема породы за единицу времени) за счет конвективного переноса

$$I_k = uC,$$

где C – содержание в растворе или концентрация.

2) **Плотностная конвекция**, связанная с наличием вертикального градиента плотности растворов. Ее скорость

$$v_p = K_z \Delta \rho .$$

В этом выражении v_p – вертикальная составляющая скорости фильтрации за счет градиента плотности, K_z – коэффициент фильтрации в вертикальном направлении, а $\Delta \rho = (\rho_v - \rho_n) / \rho_n$, где индексы «в» и «н» отвечают выше- и нижезалегающим водам. Из-за эффекта начального градиента фильтрации движение в этом случае может возникать лишь тогда, когда минерализация более плотного вышезалегающего раствора на 2-5 г/л выше, чем у менее плотного нижезалегающего. Удельный поток

$$I_p = v_p C .$$

3) **Диффузионный перенос**, подчиняющийся закону Фика, удельный поток которого описывается как

$$I_{Df} = D_m \frac{\partial C}{\partial l} ,$$

где D_m – коэффициент молекулярной диффузии в водонасыщенной среде, а l – расстояние в направлении вектора градиента концентрации.

4) Гидродинамическая дисперсия, контролируемая коэффициентом дисперсии $D_v = \delta v$. Используемый здесь коэффициент дисперсивности δ определяется размерами и структурой пустотности породы, а удельный поток вещества за счет дисперсии

$$I_{Dp} = D_v \frac{\partial C}{\partial l} .$$

Поскольку диффузия и дисперсия являются физическими аналогами, разделить действие которых по данным натуральных экспериментов крайне сложно, может быть введено понятие суммарного коэффициента дисперсии

$$D = D_m + D_v .$$

В этом случае

$$I_{Df} + I_{Dp} = D \frac{\partial C}{\partial l}$$

определяются совместно, например, по данным геомиграционных опытов.

Общее уравнение баланса вещества записывается как

$$\frac{\partial I_x}{\partial x} + \dots + W_s = n \frac{\partial C}{\partial \tau} ,$$

где I – суммарный удельный поток вещества в направлении координаты, указанной нижним индексом, W_s – удельная объемная интенсивность источников-стоков. С учетом перечисленных явлений, суммарный удельный поток по каждой из рассматриваемых пространственных координат

$$I=I_{\kappa}+I_{\rho}+I_{Df}+I_{Dp}.$$

Существуют и другие пути. Так, в HydroGeo для расчета дисперсионной составляющей массопереноса использован подход, который заключается во введении для учета гидродинамической дисперсии *модели двойной пористости* [27]. В этом случае общая пустотность породы (открытая пористость) условно разделяется на проточную (эффективная пористость) и непроточную (разность открытой и эффективной пористости) составляющие, а расчет сводится к замещению части проточной пустотности расчетного блока втекающим раствором, конвективному смешению содержащихся в проточной части блока добавившегося и остающегося растворов и полному, либо частичному, если задаются соответствующие кинетические ограничения, диффузионному смешению растворов проточной и непроточной зон. При использовании в расчетах сеточной гидродинамической модели, в содержательном отношении данный подход мало чем отличается от понятий «проточных реакторов» или «многорезервуарных моделей», введенных в работах [3, 14].

Величина W_s включает в себя действие как внешних по отношению к системе источников/стоков вещества (например, привнос вместе с закачиваемым в скважину раствором или инфильтрующимися атмосферными осадками), так и внутренних, главным среди которых является физико-химическое взаимодействие раствора с вмещающими породами, складывающееся, как уже отмечалось, из процессов растворения/осаждения минералов породы и ионного обмена между раствором и поглощенным комплексом породы, то есть собственно гидрогеохимические процессы. В ряде случаев, кроме того, в число внутренних источников/стоков необходимо также включать изменение состава раствора и породы вследствие радиоактивного и иных видов распада.

Таким образом, в целом, алгоритм моделирования геомиграции включает несколько этапов:

- 1) *Геофильтрационный расчет*, в результате которого определяется поле напоров/давлений в каждом из блоков сеточной модели на момент времени τ^k .
- 2) *Расчет изменения геотемпературного поля* в результате кондуктивного теплопереноса.
- 3) *Независимый расчет объемов перемещения растворов* и содержащихся в них компонентов между смежными блоками и их проточной и непроточной

составляющими (в том числе смешения) - расчет конвективного и дисперсионного массопереноса, а также конвективного теплопереноса на τ^k за $\Delta\tau$.

- 4) Самостоятельный *расчет действия источников/стоков вещества*, включая расчет взаимодействий в системе вода-порода, на том же или кратном нескольким шагам $\Delta\tau$ временном шаге геохимического моделирования $\Delta\tau_{тх}$.

В результате расчетов в соответствии с пп. 1-4 определяется распределение в расчетных блоках/узлах текущих напоров/давлений, температур, а также составов и других расчетных параметров жидких и твердых фаз системы, после чего все расчеты повторяются для следующего временного шага и т.д., до достижения заданного конечного момента времени.

Реализация процессов растворения-осаждения изменяет величину открытой пористости породы и, соответственно, её коэффициента фильтрации. Поэтому после каждого цикла геохимических взаимодействий необходим его пересчет, который может осуществляться по зависимости:

$$K_{\tau} = K_{\tau-1} \times \exp(a^{-1} \times (n_{\tau} - n_{\tau-1})),$$

где a - коэффициент регрессии уравнения вида $n = a \ln K + b$, определяемый по экспериментальным данным. Как показал анализ данных по разным регионам, приводимых в публикациях, для терригенных коллекторов он может быть принят приблизительно равным 2.

Следует отметить, что в принципе, при сохранении заданной цикличности, данные расчеты могут сменять друг друга в произвольном порядке, а при наличии многопроцессорных вычислительных систем или возможности распределенных сетевых вычислений выполняться параллельно. Также параллельно, одновременно для нескольких расчетных блоков по числу доступных процессоров вычислительной среды, могут выполняться наиболее ресурсоёмкие расчеты действия внутренних источников/стоков вещества. Организация параллельных вычислений - потоков (threads-нитей) - должна, в настоящее время, реализовываться программно.

6. Моделирование гидродинамических и геохимических процессов

Области применения и ограничения ПК HydroGeo определяются используемыми в нем методами и алгоритмами.

Алгоритм определения фильтрационно-ёмкостных параметров совмещает возможность использования стандартных графоаналитических способов обработки кривых притока (КП) и восстановления давления (КВД), полученных при гидрогеологических откачках/нагнетаниях или испытании скважин. В расчетах используются методы Тейса-Джейкоба и Хорнера-Сейза (с автоматическим выделением на графиках областей квазистационарной фильтрации и влияния ёмкости ствола скважин) и специальная аналитическая методика, базирующаяся на численном интегрировании КП и КВД на основе принципа суперпозиций (наложения течений). Применение второго из этих методов позволяет учесть одновременное изменение дебита и забойного давления в ходе обычных опытно-фильтрационных работ или испытания глубоких скважин. Особый алгоритм, основанный на графоаналитической обработке индикаторных прямых, применен для обработки данных испытания скважин по методу установившихся отборов (режимах выпуска флюида на устье скважины, нормированных по дебиту с помощью сменных штуцеров и др.).

Список определяемых параметров включает обычно коэффициенты фильтрации, проницаемости, пьезо- и уровнепроводности, пластовое давление/статический напор, скин-эффект, коэффициент продуктивности. В ряде случаев возможна оценка давления насыщения жидкой фазы газом, возможен расчет плотности воды и газа в пластовых условиях по их составу, сжимаемости пористой среды и др.

Аналитический расчет систем взаимодействующих скважин (водозаборов/систем нагнетания) позволяет проводить расчеты эксплуатационных изменений уровня вод, как в напорных, так и в безнапорных условиях, с учетом до четырех условно-прямолинейных границ первого и второго рода. Она позволяет также выполнять автоматизированную оптимизацию размещения и дебита скважин водозаборов/систем нагнетания и проводить моделирование их работы в условиях ступенчатого изменения дебита.

Численное моделирование 1-3х мерной геофильтрации в ПК использует конечно-разностную форму дифференциального уравнения нестационарной

фильтрации. Его решение осуществляется путем равномерной (в текущей версии используется квадратная форма блоков в плане и произвольная их мощность) разбивки области фильтрации на сеть элементарных блоков/узлов и записи для каждого блока уравнения баланса воды. Для вычислений использован сравнительно простой, но достаточно эффективный подход, предусматривающей итерационный расчет поля напоров/давлений с применением метода релаксации и изменения направления прогонки итераций. Используемая модель позволяет задать в каждом из расчетных блоков действие внешних (инфильтрация/испарение) и внутренних (откачка/нагнетание) источников/стоков и выполнять расчеты применительно к напорно-безнапорным условиям.

При совместном численном моделировании гидродинамических и гидрогеохимических процессов для расчета гидродинамической дисперсии использован подход, который заключается в применении модели двойной пористости. В этом случае общая пустотность породы (открытая пористость) условно разделяется на проточную (эффективная или динамическая пористость) и непроточную (разность открытой и эффективной пористости) составляющие, а расчет сводится к замещению части проточной пустотности расчетного блока втекающим раствором, конвективному смешению содержащихся в проточной части блока добавившегося и оставшегося растворов и диффузионному смешению растворов проточной и непроточной зон. Ввиду крайне медленного протекания в большинстве реальных ситуаций молекулярной диффузии, её самостоятельный вклад в суммарную дисперсию пока не учитывается. Для каждого расчетного блока учитывается действие как внешних по отношению к системе источников/стоков вещества (например, привнос вместе с закачиваемым в скважину раствором или инфильтрующимися атмосферными осадками), так и внутренних, главным среди которых является физико-химическое взаимодействие раствора с вмещающими породами.

В основу **моделирования внутренних источников/стоков вещества** в соответствии с применяемым в ПК НГ методом «констант равновесия» положено понятие элементарных реакций, совокупность которых способна исчерпывающе описать анализируемые природные процессы, а также методы равновесной термодинамики и химической кинетики. **Расчет коэффициентов активности**

компонентов раствора и активности растворителя-воды осуществляется по выбору: либо по методике Питцера, либо по формуле Девис.

При этом в качестве параметров элементарных процессов рассматриваются **мольные изменения термодинамических параметров при заданных и стандартных ТР-условиях, термодинамические константы равновесия и произведения активностей компонентов раствора и минерала**, участвующих в реакции, получаемые в соответствии с законом действия масс.

Учет кинетики осуществляется на основе использования относительных скоростей реакций, оцениваемых по справочным значениям их удельных начальных скоростей. В случае включения опции перехода к шкале реального времени, для одной из реакций, выбираемой в качестве опорной, задается величина действительного времени достижения равновесного состояния. В расчете времени взаимодействия принимается, что логарифм произведения активности реакций по мере приближения к равновесию изменяется пропорционально времени, а максимальная продолжительность взаимодействия раствора с заданным минералом обратно пропорциональна скорости диффузионного переноса в растворе (удельным начальным скоростям реакций). Ввиду преобладания в реальных природных системах условий недонасыщения и равновесия, осаждение в текущей версии ПК условно рассматривается как "мгновенное".

Ионообменная сорбция катионов моделируется на основе использования констант фазового распределения, которые должны быть определены для каждой конкретной породы экспериментально или оценены по литературным данным.

Радиоактивный распад рассчитывается по соответствующему экспоненциальному закону, для чего используется время полураспада, приведенное в ТБД.

Расчет модели комплексообразования, необходимый для изучения форм миграции и определения действительных (а не валовых, получаемых при химическом анализе) концентраций компонентов раствора, проводится по формулам равновесной термодинамики на основе гипотезы о его внутренне равновесном состоянии. При этом текущие содержания иона водорода, гидроксил-иона и условная активность электронов, используемая при моделировании окислительно-восстановительных

взаимодействий, определяются с использованием принципа электронейтральности и расчета изменения E_h в ходе протекания геохимических процессов.

Моделирование растворения-осаждения проводится путем пошагового приближения системы к состоянию равновесия с учетом безразмерного (или "реального", если включен учет кинетики) времени и приоритета элементарных реакций в зависимости от их относительной скорости протекания, которая оценивается по приближенным зависимостям.

Аналогичный подход применяется и для **расчета водно-газовых равновесий**, в том числе при совместном моделировании геохимических процессов в системе вода-газ-порода, но в этом случае вместо обычных термодинамических зависимостей используется система уравнений регрессии, полученная на основе эмпирических (экспериментальных) данных по растворимости газов в водных растворах.

7. Визуализация и интерпретация результатов моделирования

Результаты моделирования, как правило, представлены массивами цифровой информации и различными графическими изображениями, для визуализации и интерпретации которых обычно используются различные офисные системы и графические пакеты общего назначения.

Под **офисными системами** понимаются наборы программ, обеспечивающих проведение наиболее распространённых канцелярских (оформительских, камеральных) работ, которые поставляются в комплексе или отдельно. Комплексные пакеты отличаются согласованными интерфейсами пользователя и форматами данных, упрощающими освоение составляющих такие пакеты приложений и обмен информацией между ними.

В настоящее время бесспорным лидером среди офисных систем является **Microsoft** (или MS) **Office**, включающий текстовый процессор Word, электронную таблицу Excel, СУБД Access, систему подготовки презентаций PowerPoint, средство «подшивки» разнородных документов OneNote, программу электронной почты и чтения новостей по интернету Outlook, электронный дневник и ряд других дополнений. Последними версиями этого пакета являются MS Office XP, 2003 и 2007.

До вытеснения с российского рынка Microsoft'ом, наряду с его продукцией, у нас был известен **Borland Office**, наследницей которого, выкупив этот продукт, стала фирма Corel, создавшая собственный пакет **WordPerfect Office**^{*}, включающий модули WordPerfect – текстовый процессор, QuattroPro – мощный табличный процессор, программа подготовки презентаций Presentations и СУБД Paradox, а также OfficeReady (шаблоны) и Office Suite (обмен SMS и почтовыми сообщениями), отличающийся развитыми возможностями работы с графикой.

За рубежом популярна также офисная система фирмы Lotus **SmartSuite**[†], состоящая из редактора Word Pro, таблицы Lotus 1-2-3, СУБД Approach, средства презентаций Freelance Graphics, органайзера Organizer, средства развития сайтов и конвертирования разных форматов FastSite.

В 1999 г. появился и отечественный **«Русский офис»**, на базе популярного в 80-х и начале 90-х гг. текстового редактора «Лексикон». Судя по описанию, сейчас он мало чем уступает Word'у при значительно меньшем расходе памяти и лучшей согласованности с русским языком, содержит собственный табличный процессор, но не включает своего графического редактора. Как бесплатные решения для единичных (домашних) пользователей предлагается пакет OpenOffice.org StarOffice 7.0[‡], включающий компоненты: текстовый процессор Writer, средство работы с таблицами, анализа данных и 2-3D графики - Calc, управления БД – Base, а также Pro PC Suite[§], включающий текстовый редактор Text, совместимый с Office XP, электронную таблицу Tab и средства работы с фотографиями Photo и Album.

Среди отдельных простых офисных приложений известны текстовые редакторы **Блокнот** (Notebook) и **WordPad**, более сложные программы для набора и верстки текстов («издательская система») **PageMaker** (фирмы Adobe Systems Inc.) и **MS Publisher** (дополнение к MS Office), а также табличный процессор **Lotus 1-2-3** и многочисленные **программы-органайзеры**, используемые для составления текущих расписаний, планов, ведения деловых (и бытовых) записей, списков телефонов, адресов и т.п.

Особый, быстро развивающийся тип офисного программного обеспечения

* http://www.corel.com/content/pdf/wp12/WPO12_reviewers_guide_North_American.pdf

† <http://lotus.com/produkts/product2.nsf/wdocs/sshome>

‡ <http://www.sun.com/software/star/staroffice>

§ <http://www.software602.com>

представляют собой различные *экспертные системы*.

Повседневную у геологов и географов *работу с графикой* обеспечивают такие пакеты как *PaperPort* фирмы Visioneer Communication, Inc. (сканирование и первичные манипуляции изображениями, в том числе преобразование растровых изображений текста в обычные символьные тексты), простые *растровые* редакторы *Paintbrush*, *Paint* (рис. 7.1), *MS Photo Editor*, и более мощные *Adobe Photoshop*, *Illustrator* фирмы Adobe Systems Inc., *векторные* и растровые графические редакторы *MS Office*, *CorelDRAW* фирмы Corel Corporation (рис. 7.2), *MicroStation* фирмы Intergraph и др.

Среди графических приложений можно отметить также сравнительно небольшие, но полезные продукты фирмы Golden Software Inc. *Grapher*, применяемый для построения простых графиков, и *Surfer*, специально предназначенный для построения карт изолиний в 2-х и 3-х мерном представлении (рис. 7.3).

Особую роль в прикладной деятельности играют *графические* программные *системы*, которые могут быть подразделены на типы:

- *CAD* – системы автоматизированного проектирования (*САПР*);
- *Mapping* – картографические системы для профессионального производства карт (обычно не нацелены на управление данными, нет средств анализа);

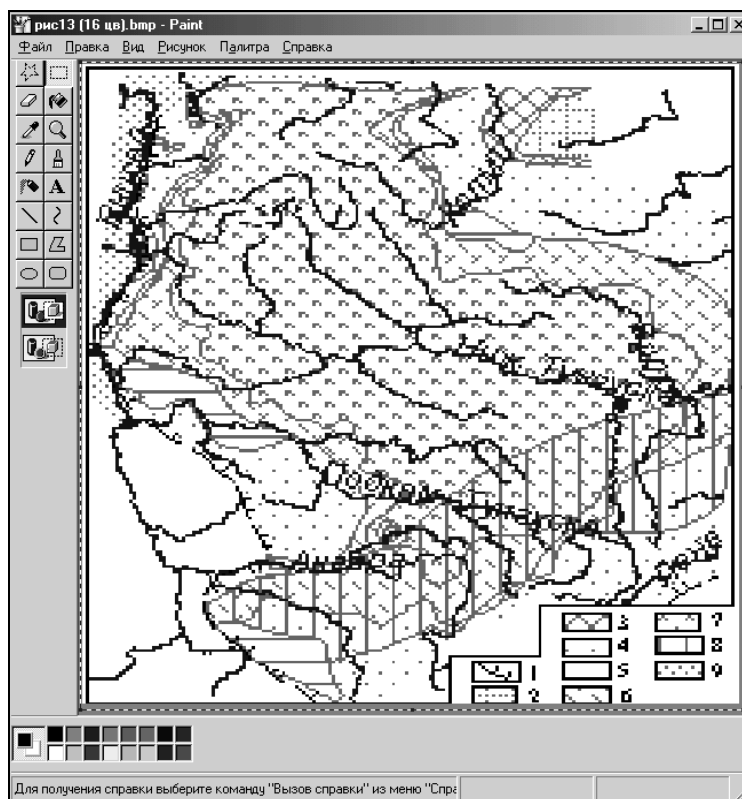


Рис. 7.1. Вид окна Paint с выделенной схемой

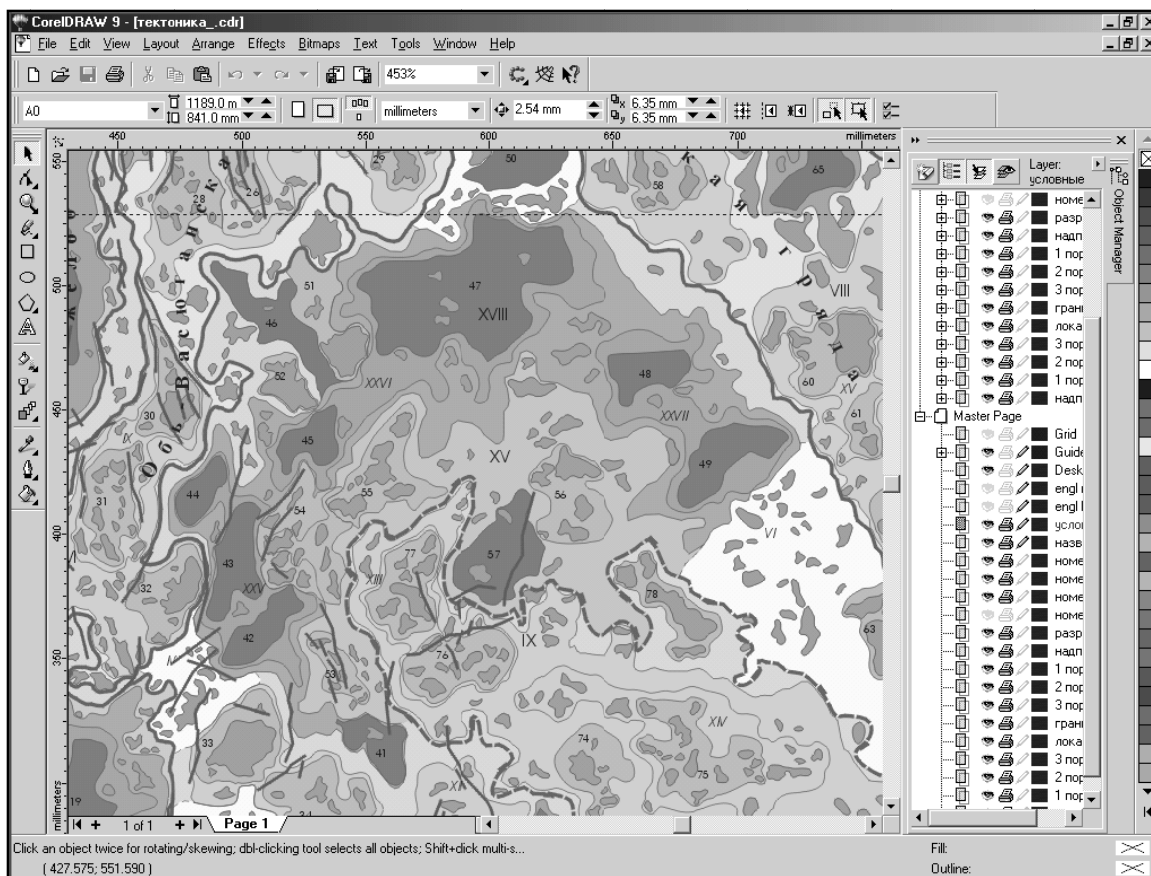


Рис. 7.2. Общий вид окна CorelDRAW с открытым документом

- **ГИС** – географические информационные системы (одновременно поддерживают графические и информационные базы данных, обладают средствами анализа, с помощью которых могут быть созданы новые производные карты).

CAD/САПР обеспечивают широкие возможности для выполнения специальных инженерных расчётов и технической графики. Среди них наиболее известны в России **AutoCAD** фирмы Autodesk Inc., **CADDy** фирмы ZIEGLER-Informatics GmbH и **Visio** фирмы Shareware.

Их основные модули предназначены для универсального использования, в то же время эти системы могут быть расширены за счёт различных специализированных компонентов (машиностроение, электротехника, инженерное оборудование зданий, водоснабжение, канализация, топография, картография и т.д.). Такие средства обладают мощной векторной графикой, обеспечивая, в частности, построение карт изолиний, сечений объёмных объектов, расчёты площадей, объёмов, векторизацию растров и т.п.

Из других САПР можно отметить DataCAD, CAD-KEY, Design CAD 3D, Anvil, MaxiCAD, Mega Model, Microstation PC, CAD-One, ModelMate Plus, VersaCAD, DESIGN и др.

Среди ГИС высший рейтинг в России занимают ArcGIS, MapInfo и GeoГраф/GeoDrow/ ГеоКонструктор.

Примерами Mapping/картографических систем могут служить Map Maker, Maps&Data, System, Kerninfocam, ProCart, FinGIS, Geo/SQL, Gradis и др.

8. Научные и прикладные модели геомиграции радионуклидов

Урановую минерализацию, по сравнению с другими рудными компонентами, отличает ряд особенностей. Несмотря на весьма сложное геохимическое поведение U в подземных водах, связанное с его атомными свойствами в ряду актиноидов, обусловившими разнообразие изотопных и валентных форм, высокую способность к комплексообразованию и многочисленность образуемых минеральных фаз, этот элемент отличается сравнительно высокой изученностью, чему способствовали огромные объёмы проведенных лабораторных и экспериментальных исследований и поисково-разведочных работ [24]. В их результате, в частности, установлено, что уран химически активен и вступает во взаимодействие со многими неорганическими и органическими соединениями. В природных условиях U встречается главным образом в четырех- и шестивалентной форме, причем в воде он лучше мигрирует в шестивалентной форме в виде иона уранила UO_2^{2+} , чрезвычайно склонного к комплексообразованию. В щелочной среде шестивалентный уран переходит в состояние аниона. В последние годы появились новые возможности исследования поведения U в подземных водах, связанные с большей открытостью этой темы, появлением более доступного и достоверного люминесцентно-лазерного метода его анализа, возможностью измерения рН, Eh и некоторых других быстро меняющихся параметров раствора непосредственно при отборе проб (in situ), а также разработкой компьютерных методов физико-химических расчетов и моделирования, позволяющих учитывать изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий.

Численное моделирование геомиграции радионуклидов позволяет решать широкий круг как практических, так и научных вопросов.

В практическом отношении применение моделирования взаимодействия в системе вода-порода может осуществляться на основе решения следующих основных

задач:

1. Использование в качестве поискового критерия степени насыщения вод по отношению к ожидаемому «рудному» типу минералов урана, а не малоинформативных данных о его концентрации в природных водах.
2. Поиск природных «Eh-pH-состав вод» геохимических барьеров с оценкой их эффективности в отношении накопления урановой минерализации пород методами физико-химического (термодинамического) моделирования:
 - а) «окраинного» типа – связанного с инфильтрационным потоком от горно-складчатых структур вглубь платформенных (плитных) межгорных артезианских бассейнов,
 - б) переточного типа – во внутренних областях инфильтрационного питания погруженных водоносных комплексов.
3. «Модельная» проработка методических и технологических вопросов опытно-промышленной и промышленной добычи урана методами подземного и кучного выщелачивания кислыми и щелочными рабочими растворами с различным окислительно-восстановительным состоянием.
4. Исследование методами физико-химического моделирования особенностей поведения в подземных водах сопутствующих урановым рудам элементов с целью перехода от поисков по урану в воде к поискам по широкому комплексу (спектру) парагенетически связанных элементов.
5. «Модельное» изучение и поиск «сорбционного» типа (генезиса) урановой минерализации.
6. Изучение и оценка рудообразующей (на уран) роли «данных» геохимических процессов в озеро-болотных, эстуариевых и других природных системах, характеризующихся наличием Eh-pH барьеров.

Следует отметить, что разработанные в ТПУ программные средства позволяют одновременно (в рамках единой модели) рассматривать фильтрацию, массоперенос, сорбцию + ионный обмен, радиоактивный распад (например, Rn, Т-третия) и химические реакции растворения-высаживания, применительно к любой минерализации вод и рабочих растворов, чего не могут другие как отечественные, так и зарубежные программы.

Приведем два примера их использования, посвященного выяснению условий миграции урана в условиях верхних водоносных комплексов юго-востока Западной Сибири и изучению миграции радионуклидов на одном из полигонов захоронения жидких радиоактивных отходов.

Пример 1. Интерпретация гидрогеохимических данных с целью исследования условий образования урановой минерализации горных пород и оценки возможности обнаружения в них урановых месторождений требует ответа, как минимум, на два вопроса: какие условия (рН, Eh, состав вод) отвечают геохимическим барьерам, на которых возможно накопление гидрогенного урана, и какие концентрации урана должны наблюдаться вблизи урановых рудопроявлений и месторождений в конкретных гидрогеохимических зонах Западно-Сибирского артезианского бассейна. Получение ответа на них должно дать возможность осуществить сравнительную оценку перспектив обнаружения зон урановой минерализации на основе гидрогеохимического районирования, выполненного с учетом показателей наличия геохимических барьеров, и выделить в пределах перспективных районов участки возможных рудопроявлений и месторождений по данным о наблюдаемых содержаниях урана в подземных водах.

Физико-химические модели остаются пока единственным эффективным способом, с применением которого возможно дать ответ на эти вопросы. Наиболее полная работа в данном направлении выполнена В.Л. Барсуковым и М.В. Борисовым [2]. К сожалению, она дает лишь самое общее и приблизительное решение рассматриваемой проблемы. В этой связи проведено моделирование форм миграции и процессов растворения-осаждения минералов урана в зависимости от рН и Eh подземных вод палеогенового и мелового водоносных комплексов южных районов Западно-Сибирского бассейна, наиболее перспективных на обнаружение урановой минерализации, для оценки равновесных концентраций U в растворе. Расчеты проводились с помощью программного комплекса HydroGeo.

Усредненный состав изучавшихся на данном этапе вод палеогенового и верхней части мелового комплексов, наиболее перспективных на обнаружение урановой минерализации в этом регионе, приведен в табл. 8.1.

Моделирование заключалось в задании в составе исходного раствора повышенных содержаний U и последующем высаживании его излишков до

достижения равновесного состояния, после чего выводились равновесное содержание и состав ионных ассоциатов и комплексов U, преобладающих в растворе.

Таблица 8.1

Состав растворов, мг/л

Комплекс	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	pH
Р	51.52	4.73	80.1	18.6	1.21	0.001	430.7	4.04	29.23	27.66	7.54
К	1427	915.9	247.6	36.4	2.30	0	388.3	12.7	3343	-	7.52

При значительных изменениях pH и Eh в ходе высаживания, наблюдавшихся в ряде случаев в окислительной обстановке, моделировалось, наоборот, растворение устойчивых при заданных условиях минералов урана. Ионный баланс расчётных растворов, нарушающийся при произвольном изменении pH и Eh среды, пересчитывался путём автокорректировки ионного состава раствора с изменением концентраций ионов Na⁺ (при повышении pH) и HCO₃⁻ или Cl⁻, в зависимости от минерализации и типа вод, (при снижении pH), что эквивалентно титрованию исходной воды растворами NaOH и H₂CO₃ или HCl. В принятой области изменения pH 6÷8 и Eh (-300)÷(+400) мВ такой подход не приводит к принципиальным изменениям исходного химического типа вод. В составе раствора учитывались 15 базовых ионов: H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, (UO₂)²⁺, e⁻, OH⁻, (HCO₃)⁻, (SO₄)²⁻, Cl⁻, H₂O, SiO₂⁰, и 60 производных ионов и ионных ассоциатов: (CO₃)²⁻, CO₂, Fe²⁺, U⁴⁺, (SiO₃)²⁻, (HSiO₄)³⁻, (SiO₄)⁴⁻, H₂SiO₃, (HSiO₃)⁻, (H₃SiO₄)⁻, H₄SiO₄, (H₂SiO₄)²⁻, (FeOH)²⁺, (Fe(OH)₄)⁻, Fe(OH)₃, (Fe(OH)₂)⁺, FeOH⁺, Fe(OH)₂, (Fe(OH)₄)²⁻, (Fe(OH)₃)⁻, (UO₂HCO₃)⁺, UO₂(HCO₃)₂, UO₂CO₃, (UO₂(CO₃)₂)²⁻, (UO₂(CO₃)₃)⁴⁻, (UO₂(CO₃)₃)⁵⁻, ((UO₂)₂CO₃(OH)₃)⁻, (U(CO₃)₄)⁴⁻, (U(CO₃)₅)⁶⁻, UO₂SO₄, (UO₂(SO₄)₂)²⁻, UO₂(HSO₄)₂, (UO₂HSO₄)⁺, (USO₄)²⁺, U(SO₄)₂, UO₂Cl⁺, (UCl)³⁺, (UCl₂)²⁺, (UO₂)⁺, (UOH)³⁺, (U(OH)₂)²⁺, U(OH)₄, (U(OH)₃)⁺, ((UO₂)₃(OH)₄)²⁺, (UO₂(OH)₄)²⁻, (UO₂(OH)₃)⁻, ((UO₂)₂(OH))³⁺, ((UO₂)₃(OH)₇)⁻, ((UO₂)₃(OH)₅)⁺, ((UO₂)₂(OH)₂)²⁺, UO₂(OH)₂, UO₂OH⁺, ((UO₂)₄(OH)₇)⁺, UO₂OH, (HUO₃)⁻, (HUO₄)⁻, (UO₄)²⁻, (UOH)²⁺, (UO₃)⁻, (HUO₂)⁺. В твердой фазе системы рассматривались 17 минералов: UO₂ am - UO₂ аморфный, UO₂ - уранинит, U₄O₉ alfa - (UO₃)(UO₂)₃ (чернь1/3), U₄O₉ beta - (UO₃)(UO₂)₃ (чернь1/3), U₃O₇ alfa - (UO₃)(UO₂)₂ (чернь1/2), U₃O₇ beta - (UO₃)(UO₂)₂ (чернь1/2), U₃O₈ - (UO₃)₂(UO₂) (чернь2/1), UO₃ am - гуммит, UO₃ alfa - UO₃ альфа, UO₃ beta - UO₃ бэта, UO₃ gamma - UO₃ гамма, UO₂(OH)₂(H₂O) - скупит, UO₂(OH)₂(H₂O) beta - скупит бэта, USiO₄ am - коффинит аморфный, USiO₄ - коффинит, (UO₂)₂SiO₄(H₂O)₂ - соддит, UO₂CO₃ - резерфордин.

Основные результаты моделирования приведены в табл. 8.2 и 8.3. Они свидетельствуют о, в целом, достаточно сложном гидрогеохимическом поведении U, которое контролируется Eh, минерализацией, составом вод и их рН (в порядке убывания значимости).

Для вод палеогенового водоносного комплекса основную садку U можно предполагать в интервале снижения Eh от 100 до 50 мВ при рН 6 и в интервале от 0 до -100 мВ при рН 7. С ростом рН область максимального высаживания U из раствора при снижении его Eh смещается в восстановительную область. При рН 8 ожидаемый интервал максимального накопления U смещается уже в область снижения Eh от -100 до -200 мВ. Параллельно понижается эффективность восстановительных геохимических барьеров, поскольку очевидно, что при примерно равной контрастности вне зависимости от рН, которая составляет около 2 порядков на 100 мВ, она тем выше, чем более высоки содержания U в подземных водах.

Таким образом, содержания U в подземных водах палеогенового комплекса, в зависимости от их рН и Eh, представляющие интерес для обнаружения во вмещающих породах урановой минерализации, являются по данным выполненного моделирования, следующими:

- ✓ при рН 6 – превышающие 10^{-4} - 10^{-5} мг/л, причем, только в области Eh ниже 50-0 мВ,
- ✓ при рН 7 – превышающие 10^{-5} - 10^{-6} мг/л, при Eh менее (-50)-(-100) мВ,
- ✓ при рН 8 – выше 10^{-6} - 10^{-7} мг/л, при Eh ниже (-100) мВ.

Аналогично, но с некоторым смещением (примерно на 50 мВ) в область восстановительных условий ведет себя U в подземных водах мелового комплекса, отличающихся более высокой минерализацией и хлоридным натриевым химическим составом. Кроме того, если в восстановительной области максимальные равновесные концентрации U, обусловленные растворимостью его минералов, в палеогеновом и меловом комплексах близки между собой, то в окислительных условиях растворимость минералов U возрастает в водах последнего в два и более раза, что должно резко повысить интенсивность извлечения рассеянного U из пород в воду, протекающее главным образом в окислительной среде. Главным фактором таких различий выступают минерализация вод и связанное с ней комплексообразование как U^{4+} , так и уранил-иона.

Таблица 8.2

Формы миграции (% общего содержания)*, устойчивые твердые фазы и равновесные концентрации U в водах Р комплекса

pH	Eh, мВ	Формы U ⁴⁺			U ⁵⁺	Формы U ⁶⁺						Устойчивая твердая фаза							Равновесное содержание UO ₂ ²⁺ в растворе, мг/л	
		U(OH) ₃ ⁺	U(OH) ₂ ²⁺	HUO ₃ ⁻		UO ₂ ⁺	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	UO ₂ CO ₃ ⁰	UO ₂ HCO ₃ ⁺	UO ₂ (HCO ₃) ₂ ⁰	(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	уранинит (UO ₂)	U чернь (U ₄ O ₉)	U чернь (U ₃ O ₇)	U чернь (U ₃ O ₈)	скулит UO ₂ (OH) ₂ (H ₂ O)	коффинит (USiO ₄)		соддит
6	-200	99.86	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	2.16E-5
6	-100	99.77	0.14	-	0.01	0.07	-	0.01	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-	2.19E-5
6	0	29.06	0.04	-	0.18	60.76	2.62	7.08	0.13	0.08	-	+	-	-	-	-	+	-	-	7.45E-5
6	50	0.83	-	-	0.04	85.17	3.68	9.92	0.18	0.11	-	+	+	+	-	-	+	-	-	0.0026
6	100	0.02	0.01	-	0.01	85.88	3.71	10.01	0.18	0.11	0.02	-	+	-	-	-	-	-	-	0.108
6	200	-	-	-	-	80.28	3.37	9.68	0.18	0.10	6.32	-	-	+	-	-	-	-	-	32.1
6	300	-	-	-	-	78.37	3.25	9.58	0.18	0.10	8.46	-	-	-	-	-	-	-	+	43.6
7	-200	99.86	0.01	0.05	-	0.04	0.02	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	2.19E-6
7	-100	44.65	0.01	0.02	0.06	38.33	16.48	0.45	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	4.85E-6
7	0	0.03	-	-	-	69.32	29.80	0.82	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	0.0066
7	100	-	-	-	-	69.05	29.56	0.81	-	-	0.56	-	+	+	-	-	-	-	-	4.13
7	200	-	-	-	-	54.42	19.94	0.78	-	-	24.84	-	-	-	-	+	-	+	-	162.6
7	300	-	-	-	-	54.42	19.86	0.78	-	-	24.92	-	-	-	-	+	-	+	+	161.8
8	-200	34.71	-	1.90	0.01	12.07	51.28	0.01	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	6.3E-7
8	-100	0.02	-	-	-	19.04	80.89	0.02	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	9.5E-4
8	0	-	-	-	-	19.07	80.87	0.02	-	-	0.01	-	+	-	-	-	-	-	-	1.348
8	50	-	-	-	-	19.62	80.04	0.02	-	-	0.28	-	+	+	-	-	-	-	-	22.2
8	100	-	-	-	-	21.33	74.39	0.03	-	-	4.19	-	-	-	+	-	-	-	-	131.93
8	200	-	-	-	-	21.82	65.27	0.04	-	-	12.78	-	-	-	-	+	-	+	+	215.3

* здесь и далее в таблицах не приводятся данные по комплексам, доля которых менее 0.1 %

Таблица 8.3

Формы миграции (% общего содержания)*, устойчивые твердые фазы и равновесные концентрации U в водах К комплекса

pH	Eh, мВ	Формы U ⁴⁺			U ⁵⁺	Формы U ⁶⁺					Устойчивая твердая фаза					Равновесное содержание UO ₂ ²⁺ в растворе, мг/л	
		U(OH) ₃ ⁺	U(OH) ₂ ²⁺	HUO ₃ ⁻		UO ₂ ⁺	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	UO ₂ CO ₃ ⁰	UO ₂ HCO ₃ ⁺	(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	уранинит (UO ₂)	U чернь (U ₄ O ₉ bt)	U чернь (U ₃ O ₇ bt)	U чернь (U ₃ O ₈)		скупит (UO ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) bt)
6	-300	99.74	0.26	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2.62E-5
6	-200	99.74	0.26	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2.66E-5
6	-100	99.58	0.26	-	0.02	0.10	0.03	0.01	-	-	+	-	-	-	-	-	2.66E-5
6	0	22.46	0.06	-	0.17	55.51	17.23	4.38	0.10	-	+	-	-	-	-	-	1.16E-4
6	50	0.62	-	-	0.03	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	0.0041
6	100	0.01	-	-	-	71.58	22.60	5.55	0.12	0.02	-	+	-	-	-	-	0.176
6	200	-	-	-	-	68.08	20.44	5.57	0.12	5.66	-	-	+	-	-	-	47.6
6	300	-	-	-	-	65.87	19.31	5.53	0.12	9.05	-	-	-	-	-	+	74.3
7	-300	99.92	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2.66E-6
7	-200	99.63	0.03	0.05	-	0.06	0.23	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2.66E-6
7	-100	12.03	-	0.01	0.02	18.44	69.38	0.12	-	-	+	-	-	-	-	-	2.18E-5
7	0	0.01	-	-	-	20.97	78.88	0.14	-	-	+	+	-	-	-	-	0.046
7	100	-	-	-	-	20.74	78.94	0.13	-	0.18	-	+	+	-	-	-	29.3
7	200	-	-	-	-	29.95	52.26	0.35	-	17.42	-	-	-	+	-	-	302.6
7	300	-	-	-	-	29.49	49.83	0.35	-	20.30	-	-	-	-	+	-	327.8
8	-300	93.96	-	5.33	-	0.02	0.68	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2.65E-7
8	-200	5.55	-	0.30	-	3.30	90.83	-	-	-	+	-	-	-	-	-	4.6E-6
8	-100	-	-	-	-	3.51	96.48	-	-	-	+	-	-	-	-	-	0.01
8	0	-	-	-	-	3.79	96.20	-	-	-	-	+	-	-	-	-	10.7
8	100	-	-	-	-	6.28	92.20	0.01	-	1.48	-	-	-	+	-	-	308.5
8	200	-	-	-	-	7.82	83.37	0.01	-	8.71	-	-	-	-	+	-	421

С этих позиций находит свое объяснение большая ураноносность, связанная с гидрогенным типом оруденения, районов аридного климата, где минерализация подземных вод, как правило, повышена в результате их испарительного концентрирования.

Содержания U в меловых водах, представляющие интерес для обнаружения урановой минерализации, в зависимости от pH и Eh, являются следующими:

- ✓ при pH 6 – превышающие 10^{-4} - 10^{-5} мг/л, только в области Eh ниже 0-(-100) мВ,
- ✓ при pH 7 – превышающие 10^{-5} - 10^{-6} мг/л, при Eh менее (-50)-(-150) мВ,
- ✓ при pH 8 – выше 10^{-4} - 10^{-6} мг/л, при Eh ниже (-150) мВ.

Из сказанного следует, что во внутренних областях Западно-Сибирской плиты урановая минерализация должна образовываться, главным образом, при нисходящей фильтрации вод, в областях местного питания, причем не вблизи поверхности, где уран только накапливается в водах, а на глубинах свыше 150-300 м, отвечающих указанным переходам окислительно-восстановительного потенциала к восстановительным условиям. Обогащение пород U может протекать и ниже этих глубин, но его интенсивность снижается на порядки, требуя значительно более длительных и стабильно сохраняющихся во времени нисходящих потоков подземных вод.

Результаты моделирования, как и следовало ожидать, в очередной раз подтвердили, что распределение U в подземных водах определяется, главным образом, окислительно-восстановительной обстановкой, составом вод и пород и кислотнo-щелочными условиями.

При незначительных вариациях общей минерализации и химического типа состав природных и техногенных растворов играет подчиненное значение. Возможности изменения характера геохимической среды под действием как естественных, так и техногенных, причин ограничиваются присущими ей буферными свойствами в отношении внешнего влияния.

В изученных водах в восстановительных и слабоокислительных условиях при pH от 6 до 8 преобладающими формами миграции являются гидроокисные комплексы U^{4+} , такие как $U(OH)_3^+$. С ростом окислительных условий гидроокисные комплексы U^{4+} полностью заменяются соединениями U^{6+} , а среди всего их многообразия ведущую роль играют карбонатные и гидроокисные комплексы U^{6+} .

Проведенное моделирование показывает, что гидрогеохимический метод поиска месторождений U, неплохо зарекомендовавший себя в условиях рассматриваемого и других регионов России, требует принципиальной трансформации с целью резкого повышения его информативности и эффективности. Сегодня уже недостаточно ориентироваться на повышенные концентрации U и сопутствующих компонентов в составе вод, которые могут формироваться в силу естественных изменений геохимических условий, вне связи с наличием или возможностью образования рудной минерализации. В каждом конкретном случае делать какие либо заключения о перспективах ураноносности изучаемых участков следует только после выполнения оценки степени их насыщения относительно рудных урановых и парагенетичных им минералов, которая должна стать сегодня рядовым методом геохимических исследований.

Пример 2 посвящен изучению миграции радионуклидов на одном из полигонов захоронения жидких радиоактивных отходов.

Модель включила участок водоносного горизонта (3×3 км), куда осуществляется захоронение разбавленных высокоактивных (условно ВАО) и среднеактивных (САО) отходов. Участок разбит на квадратные расчетные блоки со стороной 100 м и ограничен условными границами постоянного напора. Нагнетательные и разгрузочные скважины введены в модель в соответствии с их действительным положением. В западной части участка задана линейная внутренняя субмеридианальная граница, совпадающая с проходящим здесь тектоническим сбросом, принятая непроницаемой. Начальное распределение напоров, мощности, коэффициентов фильтрации и пьезопроводности, проточной и непроточной пористости, состава подземных вод и пород задавались по данным, полученным при поисково-разведочных работах и во время последующих строительства и эксплуатации полигона.

После ряда пробных расчетов, в систему геохимического моделирования были включены ионы H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Pu^{4+} , Am^{3+} , $^{90}Sr^{2+}$, $^{137}Cs^+$, $^{144}Ce^{3+}$, $^{106}Ru^{3+}$, OH^- , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , H_2O , SiO_2 , CO_3^{2-} , CO_2 и минералы каолинит, кварц, кальцит, черни U_3O_8 и U_4O_9 , NpO_2 , $Pu(OH)_4$, PuO_2 , $Am(OH)_3$, Am_2O_3 . Принятые составы пластовых вод и нагнетаемых растворов

(BAO, CAO и отгесняющий – OT) приведены в табл. 8.4. В составе пород заданы 82% кварца, 10 кальцита и 8 каолинита.

Таблица 8.4
Состав растворов, мг/л [11, 12]

Компонент	Пласт	BAO	CAO	OT
Na ⁺	50.3	Кислый раствор, содержащий повышенные концентрации коротко-, средне- и долгоживущих радионуклидов	Щелочной раствор с относительно невысокими содержаниями радионуклидов	Кислый раствор, не содержащий радионуклидов
Ca ²⁺	24			
Mg ²⁺	9.6			
Al ³⁺	0			
(UO ₂) ²⁺	1.4·10 ⁻⁴			
(NpO ₂) ⁺	0			
Pu ⁴⁺	0			
Am ³⁺	0			
⁹⁰ Sr ²⁺	0			
¹³⁷ Cs ⁺	0			
¹⁴⁴ Ce ³⁺	0			
¹⁰⁶ Ru ³⁺	0			
(HCO ₃) ⁻	242.8			
Cl ⁻	6.37			
(NO ₃) ⁻	0			
CH ₃ COO ⁻	0			
SiO ₂	0			
(CO ₃) ²⁻	0.481			
CO ₂	1.41			
pH	7.55	2.35	10.8	3.94
Eh, мВ	-53	800	400	-44
M, г/л	0.335	129.59	222.83	13.27
Плотн., кг/м ³	999.2	1051	1096	1005

Моделирование выполнялось как без учета сорбции и ионного обмена, так и с включением данной опции. Это, а также методика и среднесрочный характер моделирования, определили принципиальное отличие рассматриваемой модели от работ, выполнявшихся ранее.

Для имитации работы полигона использован упрощенный сценарий закачки растворов и откачки из разгрузочных скважин, приближенно отвечающий реальному режиму работы полигона. С начала 2008 г. закачка ЖРО и работа разгрузочных скважин были прекращены и далее, до конца столетия, моделировалось поведение загрязняющих компонентов в естественном потоке подземных вод. Ограниченность времени

определялась трудоемкостью вычислений, занявших на однопроцессорной системе (3.4 ГГц) около 2 недель «чистого» счета.

В результате моделирования установлено, что гидродинамическая ситуация в период действия полигона, сформировалась, главным образом, уже в течение 1-го года его работы и затем практически не менялась в ходе его эксплуатации, контролируясь естественным гидродинамическим полем и заданной периодичностью работы нагнетательных и разгрузочных скважин. Гидродинамические условия определили миграцию радионуклидов, протекающую в рассматриваемых условиях практически исключительно конвективным путем.

Для разных компонентов отходов снижение концентраций по мере удаления от нагнетательных скважин связано с различными процессами. Так, для иона

натрия, нитратов и ацетат-иона это главным образом разбавление. Микробиологическое и радиационное разложение нитратов и ацетатов, видимо, играют в их массопереносе незначительную роль, поскольку данные моделирования без их учета вполне удовлетворительно совпадают с данными режимных наблюдений. Алюминий выводится из раствора в виде каолинита и, вероятно, других глинистых минералов, не учтённых в модели. Относительно короткоживущие ^{144}Ce и ^{106}Ru , играющие определяющую роль в начальной радиоактивности раствора и породы, почти полностью распадаются уже через 25-30 лет. Долгоживущие изотопы (U, Pu, Np и Am) высаживаются в виде окисей и гидроокисей уже на небольшом удалении от нагнетательных скважин и после прекращения закачки ЖРО переносятся далее путем переосаждения крайне медленно, что хорошо видно на примере высаживания урановой черни (смолки) и двуокиси плутония на рис. 8.1.

Наиболее активно в рассматриваемой модели мигрируют среднеживущие ^{90}Sr и ^{137}Cs , которые наряду с нитратами и ацетат-ионом могут служить информативными индикаторами загрязнения. Влияние сорбции и ионного обмена на их распространение, ввиду доминирования в поглощенном комплексе макрокомпонентов, незначительно. Оно обеспечивает отставание равных концентраций сорбируемых радионуклидов в растворе всего на 10-20 м по сравнению с моделью без учета сорбции.

Если ориентироваться на чувствительность применяемых методов анализа, водные ореолы рассеивания на конец 2007 г., имеют размеры: 300-500 м для Na^+ (максимальное содержание 30 г/л) и UO_2^{2+} (50 мкг/л), 100 м для Al^{3+} (200 мг/л), 200 м для NpO_2^+ ($4 \cdot 10^{-15}$ мкг/л), 50-100 м для Pu^{4+} ($1.5 \cdot 10^{-9}$ мкг/л), 100-200 м для Am^{3+} (0.8 мкг/л), 500-700 м для $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ($5 \cdot 10^8$ Бк/л) и $^{137}\text{Cs}^+$ ($4 \cdot 10^8$ Бк/л), 300-600 для NO_3^- (83 г/л) и CH_3COO^- (700 мг/л) и 200-400 м для минерализации (117 г/л).

К концу века, если полигон будет законсервирован, ореолы увеличатся ещё на 50-150 м, главным образом, за счет смещения в восточном и в меньшей степени северном направлениях, в соответствии с направлениями и скоростью фильтрации вод. При этом максимальные концентрации долгоживущих и стабильных компонентов уменьшатся примерно в 1.5-2 раза, среднеживущих – почти на порядок, а короткоживущие практически полностью распадутся.

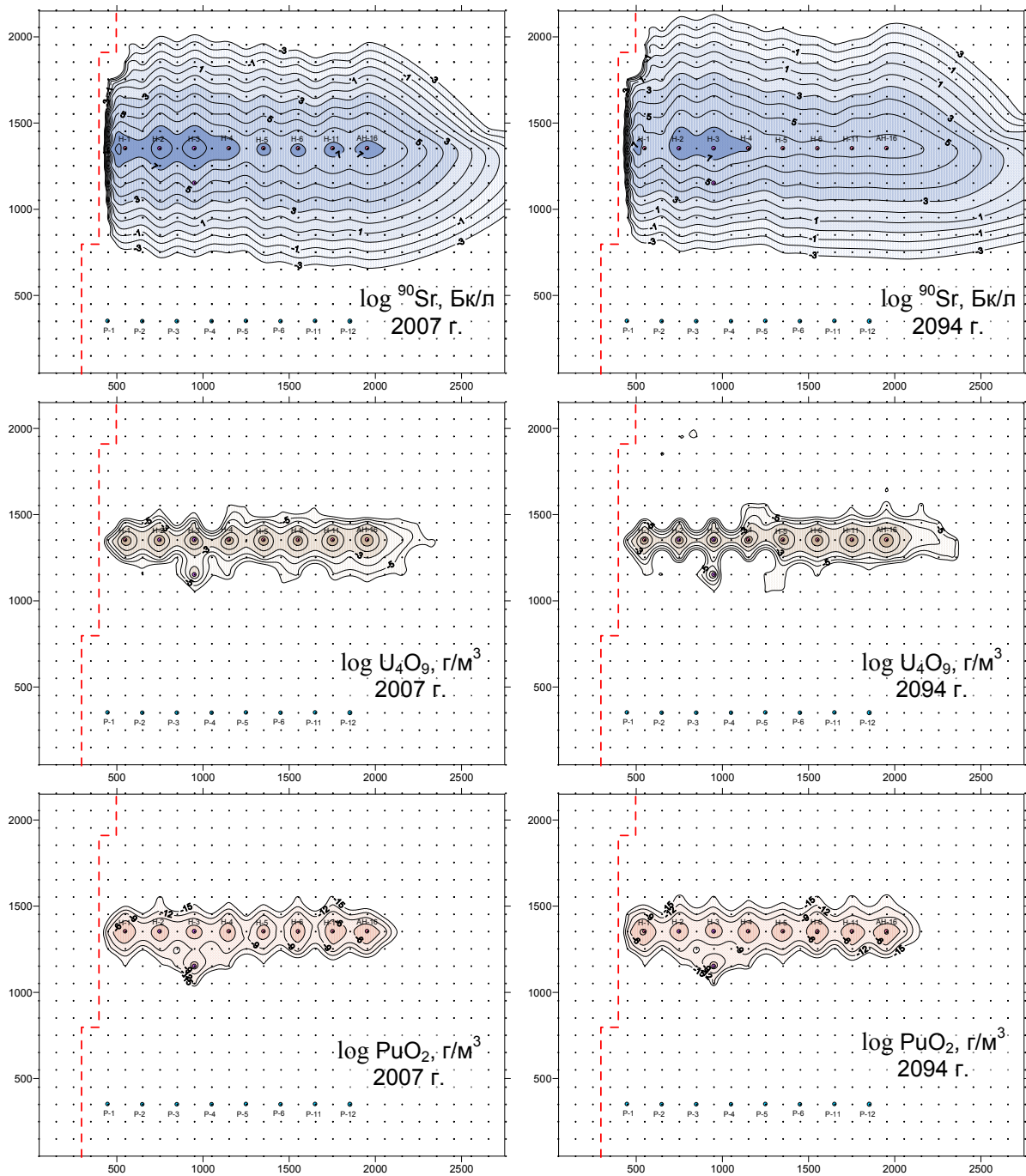


Рис. 8.1. Распространение ^{90}Sr в подземных водах, U_4O_9 и PuO_2 в породах (фрагмент области моделирования)

Химические взаимодействия, влияя на геохимическую среду, в первую очередь на pH и Eh (изменение температуры за счет радиоактивного распада на данном этапе не учтено), существенно осложняют ореолы распространения компонентов отходов. К моменту прекращения захоронения, вблизи нагнетательных скважин в растворе наблюдается резкий рост концентраций U и Al, сменяющийся на расстоянии 100-150 м падением содержаний ниже природного фона. Зона пониженных их концентраций, где наиболее активно протекает садка

актиноидов, характеризуется шириной до 100 м. Далее, на расстоянии до 200-280 м, содержания этих элементов медленно выравниваются до фоновых. Данная область названа «областью активных геохимических взаимодействий» (ОАВ). В центральной её части, вблизи нагнетательных скважин, рН снижается до 5.5-6.5 и далее, с удалением от них, сначала возрастает до 7.75-7.8, а затем понижается до фоновой величины 7.73. При этом Eh снижается от величины -14.8, повышенной в результате закачки, до фоновой, составляющей -51.2 мВ. Изменяется и характер карбонатных, окислительно-восстановительных, силикатных и алюмосиликатных равновесий. Подобные явления отмечаются и на других полигонах [11].

Проведённое моделирование дает возможность сформулировать некоторые выводы относительно развития гидродинамической и гидрогеохимической обстановки в процессе работы полигона и в ближайшем будущем.

- 1) Гидродинамическое поле и прогнозируемое загрязнение подземных вод специфическими компонентами ЖРО и радионуклидами, полученные в результате моделирования, соответствуют данным мониторинга, что подтверждает адекватность модели реальным условиям.
- 2) В непосредственной близости от нагнетательных скважин и в ближайшей к ним зоне шириной до 300-450 м, в результате техногенного метасоматоза вмещающих пород, развивается специфическая область активных геохимических взаимодействий (ОАВ), контролирующая перераспределение актиноидов между жидкой и твердой фазами.
- 3) Массоперенос актиноидов и других радионуклидов в подземных водах и породах объясняется химическими реакциями растворения-осаждения их окисных и гидроокисных минералов и дисперсией, тогда как сорбция и ионный обмен влияют на него незначительно.
- 4) Наиболее опасным направлением распространения отходов на современном этапе и после остановки полигона является восточное, а не северное, как предполагается в проектных документах и большинстве публикаций.
- 5) После консервации полигона техногенные ореолы радионуклидов и других компонентов, как в растворе, так и в породе, очень медленно смещаются по направлению регионального потока подземных вод, почти без изменения первоначальной конфигурации.

Приведенные примеры дают общее представление о возможностях и перспективах использования моделирования геомиграции при изучении геохимического поведения широкого спектра радионуклидов, включая U и другие актиноиды, но реальный круг решаемых гидродинамических, геотемпературных и геохимических задач может быть значительно шире.

9. Техническая и программная база моделирования

Основными средствами численного моделирования геомиграции являются электронные вычислительные машины (ЭВМ), системное, общее прикладное и специальное программное обеспечение, с помощью которого и осуществляются все необходимые вычисления, описанные выше. И то и другое развивается уже несколько десятилетий и продолжает активно совершенствоваться в настоящее время. В результате, любая как учебная, так и производственная или научная, организации оснащены одновременно несколькими типами, классами и поколениями ЭВМ и собственным набором системного и прикладного программного обеспечения, морально устаревающими и требующими полного обновления не реже, чем раз в 3-5 лет. Соответственно, поддержание необходимого уровня технической и программной оснащенности организаций и их подразделений требует существенных материальных затрат и может сильно различаться, что часто обуславливает появление проблем совместимости «железа», системного программного обеспечения и собственно моделирующих, а также применяемых сервисных прикладных программ.

9.1. ЭВМ

Электронная вычислительная машина - ЭВМ (или ПЭВМ - персональная ЭВМ), это в действительности **вычислительная система**, которая включает (может включать):

1) устройства **ввода-вывода** и встроенного/внешнего **хранения** данных (**ввод**: клавиатура, мышь, трэкбол, модем, дигитайзер, сканер, джойстик; **вывод**: дисплей, матричные, струйные и лазерные принтеры, плоттеры; **ввод-вывод-хранение**: устройства внешней магнитной, магнитооптической или оптической-CD

памяти (CD - чтение, CD-R – однократная запись/чтение, CD-RW – многократная запись/чтение), новый аналог CD – DVD (новый стандарт; отличается структурой дорожек, ёмкостью и быстродействием; разновидности: -ROM, -Video, -Audio); дисковой и др. памяти – винчестеры, дисководы, стриммеры; носители данных - "жесткие" и "мягкие" диски различных типоразмеров и способов записи информации, магнитная лента, флэш-память (Flash Memory Cards); для повышения надежности и производительности дисковой памяти начато применение технологии RAID – избыточных массивов независимых дисков (Redundant Arrays of Independent Discs);

2) устройства **внутренней памяти** – постоянной ПЗУ и оперативной ОЗУ (ROM – Read-Only Memory – "только для чтения" и RAM – Random Access Memory – "устройства памяти чтения-записи со случайным доступом");

3) центральный **процессор** – ЦП и дополнительный или встроенный арифметический процессор-сопроцессор (характеристики ЦП: разрядность - 16, 32, 64 или 128 бит; тип интерфейса - способа обмена данными с системной шиной; тактовая частота - 2400, 3200, 3400, 4000 и т.п. МГц, тип адресации памяти, число пакетов данных за такт - до 4, стадии обработки-конвейер: выборка из кэша – декодирование - выполнение – запись результатов = всего 15-20 и более шагов);

4) **системная** или "материнская" **плата**, включающая системную шину, также имеющую собственную частоту (133, 150, 200, 100x4=400, 200x4=800, 400x4=1600, 1333 МГц и т.п.), во многом определяющую конечную производительность системы. Motherboard (Mainboard) включает: разъем для ЦП, слоты для модулей оперативной памяти, чипсет-базовый набор микросхем (северный мост отвечает за связь ЦП с оперативной памятью и графической подсистемой; южный мост коммутирует северный мост с жестким диском и др. периферией), слоты для видеокарты и др. периферийных устройств, разъемы для жестких дисков, CD-привода, дисковода, мыши, клавиатуры и т.п.

Внешне ПЭВМ состоит из дисплея, клавиатуры и системного блока. Остальные подсоединяемые устройства называются **периферийными**. При совмещении плоского ЖК-дисплея и одноплатного системного блока в одном корпусе ПЭВМ называют "**панельными**" (Panel PC; для ввода часто используют сенсорный экран).

По размерам (и, соответственно, *мощности* и *ценом*) ЭВМ подразделяются на **суперпортативные** ("записная книжка", "карманный"), **портативные** (Notebook – "блокнот", переносной), **персональные** (обычные настольные ПК), **рабочие станции** (часто, напольная тумба или внешний вид обычного ПК) и **суперЭВМ**. Они также могут быть одно- и многопроцессорными.

Наиболее известные фирмы производители *рабочих станций* (Workstation): DEC, InterGraph, SUN, IBM, Hewlett-Packard. Сейчас они обычно основаны на RISC-архитектуре. Применяемые для них операционные системы – Windows NT, VAX/VMS, UNIX и др., как правило, полноценно поддерживают **многопроцессорный** и **многозадачный** режимы работы; большой объём ОП + специальная приставка-сервер; жёсткий диск до 1000 и более Гб; дисплеи обычно 256 цветов (до 16.7 млн. цветов-оттенков), экран 19-37 дюймов, разрешение более 1664×1248 точек; развитые сетевые средства – программное обеспечение DECnet, ETHERnet и др.

В последнее десятилетие глобальное распространение получили *компьютерные сети*, объединяющие ЭВМ разных классов, которые разделяются на

1) *локальные* (ЛВС; ЭВМ+сетевой адаптер+кабель или радиосвязь):

- одноранговые (общие диски, принтеры, связь, Windows for Workgroups),
- многоранговые (с подключением к файл-серверу и/или серверу приложений) и

2) *региональные/мировые/глобальные* (модем – модулятор – демодулятор, телефонная или кабельная сеть, спутниковая связь).

ЛВС могут иметь шинную, кольцевую или звёздообразную архитектуру и соответствуют стандартам Ethernet (обнаружения коллизий и повтора сообщения) или Token Ring (передачи маркера).

Региональные сети, крупнейшая из них Internet, объединяют множество ЭВМ и локальных сетей (каждая ЭВМ/локальный сервер - host-"хозяин" с уникальным именем) и *предоставляют возможности* выполнения распределённых вычислений программами-приложениями, пересылки электронной почты (e-mail), проведения телеконференций, доступа к удалённым архивам,

поиска в индексированных базах данных, использования меню ресурсов и глобальной гипертекстовой информационной системы (WWW, буквальный перевод: World – мировая, Wide – широкая, Web - паутина или "всемирная паутина"; развивается с 1992 г.). Для перемещения в последней применяются специальные программы – browser'ы и оболочки типа Internet Explorer (IE). Информация на Web-server'ах, составляющих "скелет" сети, делится на *свободно доступную* и *доступную после регистрации и оплаты* услуг. Услуги Internet предоставляют фирмы-провайдеры (крупнейшая из них в РФ – Relcom).

С развитием сетевых технологий началось производство ПЭВМ, специально предназначенных для работы в сетях. Они обладают ограниченной собственной мощностью, что компенсируется использованием мощностей обслуживающего сервера, и, соответственно, низкой стоимостью.

9.2. Программное обеспечение

Программное обеспечение ЭВМ подразделяется на два вида

- **системное**: операционные системы (ОС) и сервисные системные программы для организации диалога с пользователями, системные утилиты для обслуживания дисков, сетевой навигации, электронной почты, антивирусы и т.п.
- **прикладное**: общего пользования (пригодное для широкого круга профессий) и специализированное (профессионально-ориентированное).

Обычно **ОС включают**:

- базовую систему ввода вывода (BIOS),
- программы начального тестирования и загрузки ОС, находящиеся в ПЗУ,
- дисковые системные файлы (io.sys и dos.sys), командный процессор (command.com), программы-внешние команды ОС (format.exe и т.п.),
- файлы конфигурации (autoexec.bat, config.sys и *системный реестр - registry*), инициализации приложений (с расширением ini),
- драйверы устройств, а также
- сервисные программы-оболочки и ОС (типа Norton Commander, Disk Navigator, FAR, Windows, UNIX, Linux, XENIX и т.п.),

- программы-трансформаторы передаваемых потоков информации (Dblspace.bin, шифровщики-дешифраторы и др.).

В системном программном обеспечении за последние 20 лет сменились несколько поколений индивидуальных, многозадачных, сетевых и многопользовательских ОС:

- DOS (4, 5, 6.1),
- Windows (3.1, 95, 98, Millenium, XP, Vista, 7; 2000, 2003, 2008, 2008 R2),
- семейство NT – сейчас 5 и выше),
- UNIX, Linux (конкурирует с Windows NT; платформы Intel, Sun, Alpha),
- REAL/32 (многопользовательская реального времени - «многодосик») и др.

Революционные изменения, как по форме, так и по содержанию претерпели и прикладные программные средства – «program/software» («приложения» операционных систем – «application»).

Все используемые *прикладные программы и комплексы* можно условно подразделить на две составляющие:

▪ ***программные средства общего назначения***

- а) средства программирования,
- б) программы сетевой коммуникации-связи,
- в) системы делопроизводства (текстовые процессоры-редакторы, издательские системы, программы-"переводчики" и др.),
- г) средства управления базами данных,
- д) табличные процессоры для первичной обработки и визуализации данных,
- е) графические пакеты, в т.ч. обеспечивающие функционирование геоинформационных систем (ГИС) и картографирование,
- ж) проблемно ориентированные математические системы, пакеты программ для вероятностно-статистического анализа информации,
- з) офисные системы;
- и) САПР, обучающие системы и т.д.;

▪ *профессионально ориентированные научно-производственные программы и программные комплексы*, непосредственно используемые при проведении разноплановых профессиональных исследований. Применительно к гидрологическим, гидрогеологическим и другим нашим направлениям это:

а) АРМ (автоматизированное рабочее место) специалиста гидрогеолога/инженера геолога/гидролога и т.п.,

б) программные комплексы для численного моделирования геофильтрации, геомиграции, гидрогеохимических процессов,

в) различные узкофункциональные программы и др.

Последние во многих случаях могут интегрировать функции и возможности первых, в т.ч. путём программного обращения к их исполняемым модулям и наоборот. Так, ГИС – это в большинстве случаев комплекс программ-модулей общего назначения и профессионально ориентированных программ, как объединённых общей программной оболочкой, так и самостоятельных или же относительно независимых.

Программные средства общего назначения часто объединяются в офисные системы или программные комплексы (обычно включают текстовый редактор + табличный процессор + СУБД + графический редактор + органайзер + средства создания презентаций + средства сетевой навигации и e-mail) и издательские системы (мощные текстовые редакторы и системы работы с векторной и растровой графикой).

9.3. Профессионально ориентированные программные средства

Из предшествующего рассмотрения очевидно, что ввиду высокой вычислительной трудоемкости физико-химического моделирования геохимического поведения природных гидрогеохимических систем, практическое решение гидрогеохимических задач может быть осуществлено только на базе применения соответствующего программного обеспечения и использования компьютерных баз или средств расчета термодинамических данных. Исключением могут являться лишь наиболее простые 0-мерные задачи, типа оценки активностей компонентов раствора и степени его равновесия по отношению к конкретным минералам. Но и для них «ручные» расчеты, обычно сопровождаемые

значительной схематизацией и упрощением, влияющими на конечный результат, уже становятся анахронизмом.

Как в России, так и за рубежом, в настоящее время имеется большое число программных продуктов гидрогеохимического направления, многие из которых последовательно развиваются и совершенствуются уже в течение нескольких десятилетий. С интеграцией России в мировое экономическое сообщество доступность отечественных и зарубежных программных средств стала практически одинаковой, если не учитывать значительно более высокую стоимость большинства зарубежных программ и дополнительные трудности, связанные с освоением языка их интерфейса и документации. В то же время, как у нас, так и за рубежом, существуют программные средства распространяемые бесплатно или за чисто символическую оплату. В России при этом большое значение часто приобретают личные или творческие контакты пользователей и разработчиков. Такие программы, по мере их совершенствования, особенно в отношении интерфейса пользователя, все более широко применяются на практике, что уже более 10 лет назад позволило В.Н. Озябкину говорить о зарождении нового «вычислительного» направления в гидрогеохимии [27].

Практически все геохимические программы в том или ином виде включают собственные базы используемых ими термодинамических параметров, представленные, как правило, во внутреннем формате конкретной программы. Наборы параметров и перечни компонентов каждой такой базы обычно достаточно индивидуальны, хотя большинство из них в значительной мере дублируют друг друга, поскольку все они базируются на одних и тех же справочных данных, периодически поступающих в открытый доступ через печатные издания или Интернет.

Обзор компьютерных программных средств для решения задач гидрогеологии и гидрогеохимии сделан в работах [16, 17, 23, 27, 36, 37, 46, 56]. Поэтому нет необходимости подробно сравнивать их достоинства и недостатки при решении гидрогеохимических задач, учитывая, что пользователем уже выбрана и освоена та или иная программа, которую он считает лучшей при решении поставленной задачи. Остановимся лишь на отдельных моментах, которые помогут будущему пользователю быстрее сориентироваться при выборе нужного

программного продукта для моделирования тех или иных задач гидрогеохимии. Существующие программные продукты, используемые в гидрогеохимии и гидрогеологии можно разбить на несколько групп: [17, 46, 43]: *транспортные модели*, *термодинамические модели* и *кинетические*. Подобное деление достаточно условно, поскольку ряд программных продуктов позволяют частично решать гидродинамические и гидрогеохимические задачи.

Транспортные модели в свою очередь могут быть разделены на *собственно транспортные* (гидродинамические), включающие расчеты массо- и теплопереноса и *моделирующие физико-химическое превращение вещества* в потоке, причем последние подразделяются на *стационарные*, (например, упоминавшийся выше метод проточных реакторов) и *динамические* (примером может служить, описанная выше система моделирования HydroGeo), объединяющие гидродинамическое и гидрогеохимическое моделирование в единую комплексную модель.

Термодинамические модели, в основе которых лежат методы констант равновесий или минимизации свободных энергий Гиббса, используются в тех случаях, когда изменения концентраций вещества в водной фазе в большей степени зависят от химических процессов происходящих в растворе, по сравнению с гидродинамическими процессами. Следует отметить, что в последние годы наблюдается тенденция объединения чисто гидродинамических и чисто геохимических модулей в единый программный продукт, что часто приводит к его неоправданному усложнению и возрастанию неопределенности при моделировании. Это временные трудности, связанные с разработкой подобных программ и накоплением экспериментальных данных. Поэтому ряд исследователей по-прежнему предпочитают при решении гидрогеохимических задач использовать отдельно гидродинамические и гидрогеохимические программы [43]. Наконец, кинетические модели пытаются учитывать состояние гидрогеохимической системы не достигшей положения равновесия. Однако, как отмечает С.Р. Крайнов и др. [17], основная трудность использования кинетических моделей состоит в необходимости иметь кинетические параметры, характеризующие скорость трансформации этих веществ в зависимости от геохимических свойств подземных

вод. Программы подобного класса, достаточно интенсивно разрабатываются в последние годы за рубежом.

Особый класс программных продуктов представляют программы и модули, предназначенные для *расчета термодинамических параметров*, включая их извлечение из данных по фазовым равновесиям и растворимости, и для обычного автоматизированного анализа гидрогеохимической информации.

Остановимся кратко на характеристике программ, моделирующих гидродинамические и гидрогеохимические процессы.

Среди отечественных гидродинамических пакетов программ, позволяющих решать главным образом транспортные гидрогеохимические задачи (включая в различных вариантах конвективный массоперенос, дисперсию, диффузию, биодegradацию, сорбцию и ионный обмен), наибольшее распространение получили программные разработки ЗАО «Геолинк Консалтинг», ВСЕГИНГЕО, МГУ (г. Москва) и С-ПБГИ(У) – ВИМС (г. Санкт-Петербург).

Так, основным продуктом компании «Геолинк»¹¹ является ГИС GeoLink (географическая информационная система), в составе которой предусмотрена поставка модуля ModTech, предназначенного для гидрогеологического моделирования, включая моделирование массопереноса консервативных компонентов.

Во ВСЕГИНГЕО, наряду с рядом других гидрогеологических программных продуктов, длительное время развивались 2 системы сеточного моделирования задач геофильтрации и массопереноса (пока практически без учета взаимодействий в системе вода-порода) в среде подземных вод, близкие по назначению и своим возможностям: TOPAS А. Плетнёва и «Система специального программного обеспечения автоматизированных сеточных моделей гидрогеологических объектов» - ССПО Модель Е.А. Полшкова. Данные системы, охватывают основные используемые на практике расчетные схемы фильтрации вод, позволяя учитывать их неоднородность по плотности и вязкости, 3-х мерную изменчивость фильтрационно-ёмкостных свойств многопластовых и/или многослойных водоносных систем, напорный и безнапорный режимы фильтрации, разнообразные

¹¹ www.geolink-ltd.com; руководители проектов Л.В. Боровский, И.С. Пашковский, А.А. Рошаль и др.

стационарные и динамически меняющиеся внешние и внутренние граничные условия, переменное разрешение (разномасштабность) и различную топологическую дискретизацию расчетной сетки моделей, решение краевых задач геомиграции инертных или изменяющихся по явно заданному закону компонентов состава вод.

К этому же типу программного обеспечения относятся система Stimul Е.А. Ломакина и др., разрабатывавшаяся в Санкт-Петербурге, сначала в ВИМС - С-ПБГИ(У), а затем в фирме «Водные ресурсы» [19], и весьма перспективная, система моделирования геофильтрации и массо- и теплопереноса В.И. Гунина (ЧИПР, г. Чита) [9]. Ряд интересных гидродинамических программных продуктов разработан в МГУ, причем среди них имеются программы, специально моделирующие транспортную сеточную геомиграцию А.В. Лехова и др. [8].

Наиболее известными зарубежными аналогами перечисленных программных продуктов¹² является моделирующая система GMS (Groundwater Modeling System - система, объединяющая модули MODFLOW, MODPATH, MT3D, RT3D, FEMWATER, SEAM3D, SEEP2D, PEST, UTCHEM и UCODE) лаборатории Brigham Young University США, MODFLOW геологической службы США (USGS), VisualMODFLOW фирмы WHI Software, FEFLOW института WASY (Берлин, Германия) и многие другие, также включающие возможности расчета транспортных моделей, как правило с помощью модулей MT3D/MT3DMS (многокомпонентный транспорт) и RT3D (реакции в потоке – разложение органических соединений, сорбция, априорно заданные реакции с учетом кинетики). Транспортные гидрогеохимические задачи позволяют решать и многие из гидродинамических пакетов программ используемых в нефтегазовой отрасли, например ECLIPSE (предназначен для трехмерного гидродинамического моделирования резервуаров нефти и газоконденсата) фирмы Schlumberger GeoQuest, PetroMod компании IES-Integrated Exploration Systems (пакет «моделирования нефтяных систем» - моделирования образования и миграции нефти и газа) и др.

¹² <http://www.scisoftware.com> (Groundwater Geoenvironmental Software. Scientific Software Group), <http://water.usgs.gov/software>, <http://www.chemcad.fr/en/index.html> и др.

К собственно гидрогеохимическому ПО среди отечественных программ могут быть отнесены геохимические моделирующие системы, основанные на методе минимизации свободных энергий Гиббса, HCh (GIBBS) Ю.В. Шварова (МГУ, г. Москва) [3, 21] и Селектор-С И.К. Карпова, К.В. Чудненко и др. (Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск) [22], а также разработки Н.Н. Акинфиева и В.А. Умрихина [1], М.А. Романова и др. [28] (МГГА, г.Москва), М.В. Мироненко (ГЕОХИ РАН, г. Москва). Последние версии этих программ позволяют моделировать стационарные геохимические процессы в потоке подземных вод, используя для этого метод проточных реакторов [18, 34].

Активно развиваются и отечественные программные средства, базирующиеся на методе констант равновесия. Наиболее интересны среди них генератор гидрогеохимических моделей В12 и полученная с его помощью серия узкоприкладных программ-имитаторов SOXXXX фирмы СофДек В.Н. и С.В. Озябкиных (г. Санкт-Петербург), в том числе учитывающих динамическое геохимическое моделирование в фильтрационном потоке подземных вод [27], и программная система MIF Г.А. Соломина (ВСЕГИНГЕО) [21, 30], рассчитывающая статические равновесные геохимические модели.

К этому ряду примыкает и программный комплекс HydroGeo, разработанный в ТПУ-ИНГГ СО РАН [4], объединяющий одновременно довольно широкий набор гидродинамических и гидрогеохимических модулей. Последние его версии, наряду с аналитическими гидродинамическими расчетами, включают 1 и 2, 3-мерные динамические сеточные модели геомиграции [5]. В отличие от других гидрогеологических программных продуктов, данный ПК ориентируется как на традиционные гидрогеологические задачи, так и на специфику глубокозалегающих подземных вод и методов нефтегазовой гидрогеологии, и может широко использоваться в самых различных областях исследований.

В настоящем виде ПК HydroGeo может рассматриваться как одна из версий автоматизированного рабочего места (АРМ) специалистов гидрогеологов и гидрогеологов-нефтянников, поскольку объединяет выполнение наиболее распространенных в традиционной и нефтегазовой гидрогеологии гидродинамических и гидрогеохимических расчетов и численного моделирования

геофильтрации и геомиграции, включая гидрогеохимические процессы в системе вода-порода. Общее представление о его интерфейсе дает рис. 9.1.

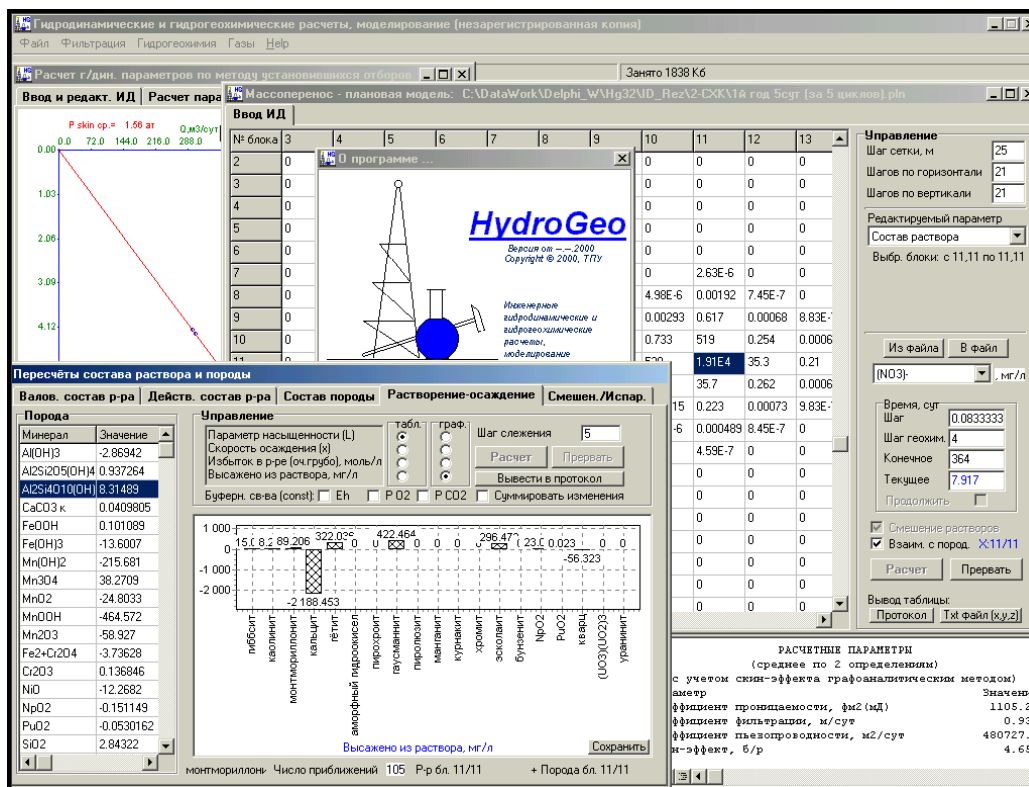


Рис. 9.1. Вид некоторых из рабочих окон ПК HydroGeo

Структурно данный ПК предусматривает обработку информации по двум основным направлениям – гидрогеохимическому и гидродинамическому.

Первое из них позволяет выполнение настройки гидрогеохимической системы (включение в нее набора выбранных пользователем компонентов раствора и минералов) и проведение разнообразных расчетов на основе результатов химического анализа воды и породы, включая как относительно простые пересчеты концентраций в практически любые единицы измерения, балансировку анализов, расчет pH, коэффициентов активности по методам C.W. Davies или K.S. Pitzer'a и т.п. (в том числе с учетом Eh), так и более сложные расчеты – моделирование комплексообразования, расчет степени насыщения раствора по отношению к заданным минералам, моделирование растворения-осаждения минералов и солей, смешения и испарения. Относительно самостоятельный раздел данного блока позволяет выполнять расчеты и моделирование фазовых равновесий в системе вода-газ.

С помощью гидродинамического блока могут выполняться научные и прикладные расчеты по оценке фильтрационно-ёмкостных свойств пород по результатам опытно-фильтрационных исследований в скважинах различного назначения (обработка данных откачек-наливов, нагнетаний-опытных выпусков, испытания в колонне и опробования с помощью испытателей пластов в обычных и глубоких скважинах). Кроме того, в нем может быть проведена аналитическая оценка эксплуатационных запасов подземных вод и расчёта воронки депрессии скважинных водозаборов и любых других водозаборных сооружений, сводимых к системе взаимодействующих скважин, с возможностью автоматической оптимизации размещения и дебитов скважин, а также расчет производительности систем нагнетания и формируемых ими репресссионных полей.

Процедуры гидродинамического и гидрогеохимического блоков совместно используются в блоке моделирования геомиграции, который предусматривает одновременное решение геофильтрационных и геомиграционных задач в одно-, двух- и трехмерной постановке. Поскольку учет протекающих при этом гидрогеохимических процессов резко замедляет расчеты, в соответствующих опциях предусмотрена возможность динамического включения-отключения в ходе моделирования смешения водных растворов, а также включения-отключения их взаимодействия с породой, что позволяет для выбранных этапов расчетов сводить задачу геомиграции к моделированию только геофильтрации, либо к случаю, когда все компоненты раствора могут рассматриваться как консервативные.

Общей особенностью всех программных модулей ПК является динамическое перераспределение памяти в зависимости от устанавливаемых текущих настроек и решаемой задачи и отсутствие принципиальных ограничений применяемых методов расчетов в зависимости от температуры, давления, минерализации и состава природных поверхностных и подземных вод, а также учёт специфики исследования глубоких скважин, что позволяет широкое использование программы как при традиционных гидрогеологических работах, так и в нефтегазовой гидрогеологии. Программное обеспечение сопровождается краткой интерактивной справочной системой стандартного вида.

Реализация гидрогеохимического блока потребовала создания базы данных по термодинамическим параметрам компонентов, которые могут быть включены в

моделируемые геохимические системы. В настоящее время она включает свыше 4500 записей по компонентам водных растворов и более 1600 записей по индивидуальным соединениям твердой фазы. Используемые таблицы объединяют данные большого числа источников (в т.ч. SUPCRT и др.) и позволяет пользователю выбрать то, что он считает необходимым для решаемой задачи. В программе реализован прямой доступ ко всем используемым справочным таблицам в процессе работы программы, для чего при её инсталляции на конкретный компьютер автоматически устанавливаются как сама программа и сопровождающие её файлы, так и последняя версия базы данных (в формате MS Access).

Вывод текущей информации и результатов счета осуществляется по выбору пользователя, либо в окно протокола счета, представляющее собой простейший текстовый редактор, либо в автоматически открываемый документ MS Word.

Следует отметить, что включение в программные продукты алгоритмов моделирования геомиграции (в полноценной её геохимической постановке) неизбежно обуславливает возрастание объёмов затрачиваемой памяти и числа необходимых вычислений ЭВМ, тесно взаимосвязанных друг с другом, сразу на несколько порядков, требуя привлечения даже для относительно простых моделей достаточно мощных персональных компьютеров, а в идеале – высокопроизводительных многопроцессорных рабочих станций или сетей для распределенных вычислений, либо суперкомпьютеров.

При разработке ПК HydroGeo использовались несколько общих принципов, которые могут, в какой-то мере, претендовать на универсальность в области создания моделирующих гидрогеохимических программ:

1. Тщательный отбор решаемых с помощью ПО задач. Предпочтительными среди них являются, с одной стороны, наиболее распространенные (даже если они вполне тривиальны), а с другой - те, для которых применение ЭВМ дает существенный выигрыш во времени и трудоемкости, или в принципе не решаемые другими методами.

2. Программные средства должны быть выполнены в виде самостоятельных модулей или внешних процедур, объединяемых в специальные библиотеки, но в то же время позволять использование общего интерфейса пользователя, иметь при

необходимости пересекающееся пространство констант и переменных (только не изменяющихся в ходе выполнения параллельных расчетных потоков-нитей, если таковые предусмотрены), и быть взаимоувязанными в подчиненную общей логике единую структуру.

3. Обязательными требованиями к программной реализации должны стать достаточно гибкие возможности текущей настройки моделей и возможность задания сценариев моделирования, а также оперативное динамическое распределение и перераспределение памяти, отводимой каждой из расчетных моделей. Для критических по времени выполнения, но в то же время независимых вычислений необходима программная организация параллельных вычислительных процессов.

4. Сервис ПО должен создаваться исходя из требований минимальной необходимости и достаточности по мере тестирования и возникновения в нем действительной потребности пользователей.

Среди зарубежных программ гидрогеохимического направления преобладают статические, не учитывающие движение раствора: WATERQ4F, PHREEQE, PHRQPITZ, SOLMINEQ, MINTEQA2, MINTEQ 4.00, MINEQ4, EQ 3/6, Geochemists Workbentch и др. Практически все они включают собственные варианты баз данных по термодинамике, различные варианты расчетов комплексообразования, степени равновесия раствора относительно заданных минералов и газов, моделирование протекания реакций химического взаимодействия раствора с твердой и газовой фазами до состояния равновесия, упрощенные расчеты сорбции и ионного обмена и, иногда, радиоактивного и/или биологического распада. Обычно рассчитываются также изменения рН и Eh раствора, поддерживается его электронейтральность, прослеживаются изменения количества растворителя-воды. Некоторые, такие как EQ 3/6 и Geochemists Workbentch, позволяют вводить параметры для приближенного учета кинетики реакций. Кинетические модели вообще в настоящее время активно развиваются за рубежом. Как отмечает С.Р. Крайнов с соавторами [17] основной путь разработки этих моделей – экспериментальный, имитирующий природные процессы на больших лабораторных установках, по основным параметрам, приближенным к изучаемым природным процессам. В настоящее время создано несколько

компьютерных программ (Casoline, Biotrans и др.) реализующих кинетические модели [17].

Следует отметить, что, если в России наиболее известные программные продукты основаны на методе минимизации свободной энергии, то за рубежом резко доминирует применение метода констант равновесия, причем часто последние вводятся по данным экспериментальных исследований, а не рассчитываются на основе справочных термодинамических параметров.

Ряд программ, например NETPATH, PHREEQC и др., позволяют решать задачи связанные с равновесным изотопным обменом.

Программы BALANCE [51], NETPATH [53] предназначаются в основном для определения массы минералов или газов растворенных и/или осажденных вдоль потока, используя баланс масс вещества перемещающегося между двумя точками. Геохимические свойства мигрирующего вещества, как правило, не учитываются. Последние версии указанных программ позволяют определять направление потока, скорость водообмена, возраст вод. Это часто бывает важно в геоэкологии при определении количества загрязнителя, его воздействия на природные воды. Для расчета необходимы данные по химическому составу вод в двух исследуемых точках, между которыми осуществляется массоперенос. Решение вопроса возраста вод, скорости водообмена и направления потока требует данных по изотопии (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , ^2H , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и др.). Если скорость потока известна, то возможно определение скоростей реакций. Необходима информация по минералогии водовмещающих толщ, гидрогеологии, а также предположения о возможных реакциях. Для выбора модели из числа предложенных программой, пользователь должен иметь опыт, чтобы ограничить нереалистичные варианты. Такие модели не зависят от термодинамических данных или от предположения о термодинамическом равновесии.

Программы второй группы (термодинамические) предназначены для водных систем, в которых изменения химического состава в большей степени зависят от геохимических процессов, происходящих в них самих, нежели в результате конвективного переноса. Модели применимы к равновесным гидрогеохимическим системам, а расчеты основаны на методе констант равновесия или минимизации свободных энергий Гиббса.

Среди зарубежных программ этой группы можно выделить несколько уровней [17]. Программы первого уровня, например WATERQF [53], WATERQ4F [38], предназначаются для расчета распределения элементов между различными его формами в водном растворе и комплексах (неорганических и органических) и определения степени насыщенности или пересыщенности раствора по отношению к различным минералам или газовой фазе. Эти программы полезны в комплексе с расчетами по транспортным моделям. Данные программы требуют хорошего согласования термодинамические баз данных и предъявляют высокие требования к качеству вводимых параметров: pH, Eh, Fe^{2+}/Fe^{3+} и др. [49]. Немаловажно, что химические анализы должны быть полными и высокого качества, хорошо сбиваемые по балансу зарядов. Модели ограничиваются моделями с ионной силой меньше чем морская вода (<0.7 моль). Неравновесные условия не рассматриваются.

Следующий уровень программ позволяет не только рассчитывать формы нахождения элементов в растворах, как это делают программы первого уровня, но и изменения водного раствора, вследствие растворения/осаждения минералов, дегазации раствора, ионно-обменных реакций и адсорбции, испарения и др. Это такие программы как: Phreeqc [50], Solmineq [45], EQ3/6 [57, 58], Solmineq GW [52], Geochemist's Workbench [39] и др.

Все более широкое распространение приобретают программные продукты моделирующие геохимические взаимодействия в потоке подземных вод [37, 46, 59, 50]. Часть из них, такие как HYDROGEOCHEM, CHEMTRANS (CHMTRNS), и PHREEQC v.2, включают собственные, иногда существенно упрощенные 1-мерные, как в случае PHREEQC (рис. 9.2), блоки расчета движения воды. Другие объединяют независимо разработанные и, соответственно, уже вполне полноценные 1, 2, 3-мерные транспортные гидродинамические и 0-мерные статические гидрогеохимические программы. Среди последних для этого используются MINTEQ, PHREEQE, PHREEQC.

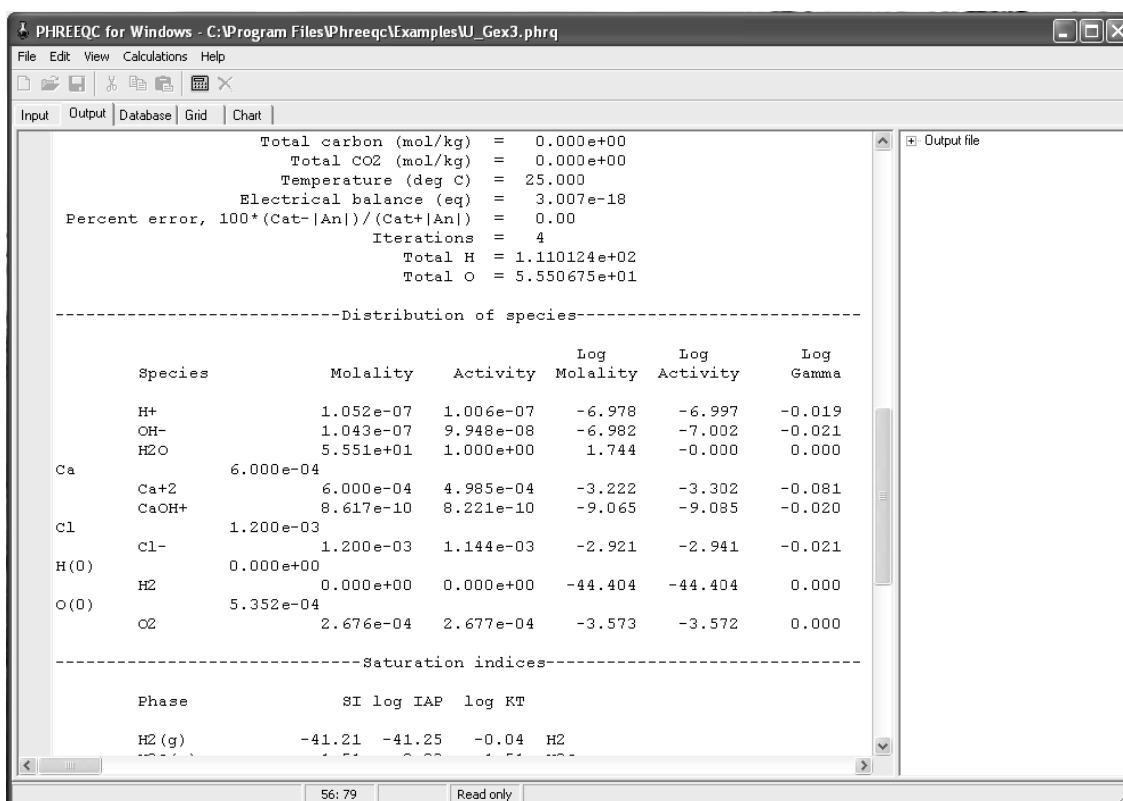


Рис. 9.2. Окно вывода результатов расчета программы PHREEQC v.2 и вывод полученного графика

Такие комплексные пакеты программ, в число которых входят PHAST, FASTCHEM, DYNAMIX, TRANQL, PFREEQM и STM1D, относятся к наиболее сложному классу программ, моделирующих процессы, протекающие в системе вода-порода земной коры. Не все из них пока равноценны, но лучшие среди них, такие как PHAST (HST3D+ PHREEQC) и HYDROGEOCHEM позволяют рассматривать одновременно 3-мерную фильтрацию и дисперсию в насыщенных и ненасыщенных средах, комплексообразование, учитывать кинетику, сорбцию и ионный обмен, разнообразные геохимические реакции.

Как в России, так и за рубежом, большинство гидрогеохимических программ ограничены в своем применении пресными и сравнительно маломинерализованными водами, поскольку используют для вычисления коэффициентов активности уравнения теории Дебая-Хюккеля. Наряду с ними уже многие программы позволяют использовать методику, основанную на параметрах взаимодействия электролитов Питцера, применимую для рассолов (HydroGeo, Селектор, EQ 3/6, PHRQPITZ, TRANSCHEM и др.).

С точки зрения собственно расчета химических равновесий, наиболее мощными и популярными среди отечественных геохимиков является сравнительно небольшое число программных комплексов. Это прежде всего EQ3/6, разработанный в Ливерморской национальной лаборатории США [57]. Этот комплекс позволяет рассчитывать самые сложные гетерогенные системы, включающие в себя неидеальные твердые растворы, различные модели многопозиционной сорбции и т.д. Комплекс может работать с целым набором баз термодинамических данных, наиболее используемой из которых является база SUPCRT98 [42, 44]. Существенным недостатком этого комплекса является довольно сложный интерфейс с пользователем.

В России наиболее популярны программные комплексы Селектор [12] и Hch (GIBBS) включающий базы данных UNITHERM и SUPCRT98 [42, 44]. Следует отметить, что база термодинамических данных, используемая комплексом Селектор, внутренне согласована, но не согласована со всеми прочими общеупотребимыми базами термодинамических данных.

К недостаткам значительной части отечественных и особенно зарубежных моделирующих гидрогеохимических программ можно отнести сложность их использования, обусловленную не вполне ясным не только для рядового пользователя, но и для специалистов интерфейсом, необходимостью трудоемкой подготовки исходных данных, автоматизация которой чаще всего не предусматривается, и наличием как и во всех сложных программных разработках недостаточно документированных внутренних ограничений в их применении. Обусловлено это в основном двумя связанными друг с другом причинами: значительным разрывом в уровне теоретической подготовленности разработчиков ПО и пользователей, а также тем, что в большинстве случаев, особенно за рубежом, моделирующие программы создаются специалистами со специальным химическим или физико-математическим образованием, тогда как пользователями выступают научные сотрудники и производственники, имеющие геолого-геофизической подготовку.

Другие типы ПО гидрогеохимического назначения образуют программы, с помощью которых могут быть вычислены необходимые термодинамические данные, и специализированные программные продукты, автоматизирующие

обычный, чаще всего графический или вероятностно-статистический, анализ гидрогеохимических данных. В первом случае среди зарубежных продуктов широко применяются известные программы SUPCRT92 и PHAS20 [37, 55]. В России аналогичные разработки ранее выполнялись М.И. Дорогокупцом и И.К. Карповым [10]. Среди специализированных программ автоматизации анализа гидрогеохимических данных известны широко используемый за рубежом пакет AquaChem 4.0, программы ChemStat, ChemPoint и др. У нас для этого чаще используют программы общего назначения.

Приведенное рассмотрение свидетельствует об активном развитии рынка профессионально ориентированных гидрогеологических программных средств. Их разработка потребовала модификации известных и создания новых методик и алгоритмов обработки информации, многие из которых отличает своеобразие и принципиальная новизна теоретических положений, положенных в их основу. В результате, как в России, так и за рубежом уже сегодня существует довольно обширный рынок самых разнообразных программных продуктов, позволяющих решать весьма широкий круг научных и прикладных гидрогеохимических задач. Проблему сейчас представляет уже не столько наличие и доступность необходимых для этого программ, сколько уровень подготовки научных сотрудников и практических специалистов-гидрогеологов к их полноценному активному применению.

Заключение

Изучаемый курс представляет собой лишь введение в сложный и многогранный процесс освоения и повседневного практического использования численных методов моделирования геомиграции радионуклидов в познавательной деятельности студентов и последующей профессиональной работе специалистов в области урановой геологии. Наряду с его сложностью, во многом кажущейся, причина этого в весьма динамичном развитии таких технологий в настоящее время, сопровождающемся постоянным совершенствованием используемых программных и технических средств и практически ежегодным их обновлением. Поэтому основной целью обучения на данном этапе является формирование общих представлений и понимания теоретических основ создания и практического

применения при поисках, разведке и эксплуатации месторождений урана численных моделей изучаемых геолого-геохимических объектов и протекающих в них процессов геофильтрации и геомиграции. При этом теоретические знания должны стать базой для *освоения* методов структурирования и организации геохимической информации, её обработки, обобщения и анализа с использованием современного оборудования, компьютерных технологий и моделирования.

Изучение дисциплины призвано обеспечить *знание* основных средств и методов компьютерного моделирования природных объектов и прогнозного и эпигнозного изучения с их помощью главных процессов, протекающих в подземных системах вода-порода-радионуклиды, компьютерных методов решения поисковых, технологических и геоэкологических задач, *умение* описывать и оценивать роль природных и техногенных процессов и явлений в формировании геохимической обстановки, рассчитывать формы миграции и равновесия воды с почвами и породами, использовать ЭВМ при обработке и анализе информации, с учетом особенностей регионов Сибири и Дальнего Востока. В рамках проведения лабораторных работ студенты должны получить *практический опыт* использования ЭВМ, предварительной компьютерной обработки результатов полевых и лабораторных исследований, а также моделирования геофильтрации и геомиграции.

Решение перечисленных задач осуществляется в ходе лекций, выполнения лабораторных работ, самостоятельных внеаудиторных занятий, консультаций, при выполнении рубежных контрольных работ и сдаче экзамена. Оно базируется на активном использовании информационных ресурсов НТБ и применении стендовой информации, технического оснащения учебного класса ПЭВМ и реальных и учебных версий программного и методического обеспечения кафедры.

Автор будет признателен за замечания и пожелания, которые могут быть переданы по адресу: 634034, Томск, пр. Ленина 30, ТПУ, кафедра гидрогеологии и инженерной геологии. Тел. (382-2) 49-13-82, 42-61-67, e-mail bukaty@igng.tsc.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Минпромнауки РФ (гранты 06-05-64166, 07-05-00877, НШ-9542.2006.5).

Литература

1. *Акинфиев Н.Н., Умрихин В.А.* Алгоритм и программа SOL для расчета равновесий в природных и техногенных водах // Геоинформатика. 1994. № 2. - С. 60-66.
2. *Барсуков В.Л., Борисов М.В.* Модели растворения урана в природных водах разного состава. // Геохимия. 2003. №1. - с. 43-69.
3. *Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 256 с.
4. *Букаты М.Б.* Разработка программного обеспечения в области нефтегазовой гидрогеологии // Разведка и охрана недр. 1997. № 2. - С. 37-39.
5. *Букаты М.Б.* Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2002. Т. 305, вып. 6. - С. 348-365.
6. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
7. *Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.1 Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование.* // Под ред. С.Л. Шварцева. - Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005. - 244 с.
8. *Гидрогеодинамические расчеты на ЭВМ /* Под ред. Р.С. Штенгелова. - М.: Изд-во МГУ, 1994. - 335 с.
9. *Гунин В.И.* Численная модель распространения загрязнений сточными водами в подземных горизонтах // Геоэкология. 2000. № 2. - С. 184-190.
10. *Дорогокупец П.И., Карнов И.К.* Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. - 185 с.
11. *Зубков А.А., Макарова О.В., Данилов В.В.* Техногенные геохимические процессы в песчаных пластах-коллекторах при захоронении жидких радиоактивных отходов. // Геоэкология. 2002. № 2. – с. 133-144.
12. *Карнов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

13. *Карпов И.К., Киселёв А.И., Дорогокупец П.И.* Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. – Новосибирск: Наука, 1975. – 208 с.
14. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А.* СЕЛЕКТОР – программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов. Руководство к программному продукту Селектор-С. - Иркутск, 1994. - 123 с.
15. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. – М.: Мир, 1966. – 278 с.
16. *Крайнов С.Р.* Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США // Геохимия. 1993. № 5. - С. 685-695.
17. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. - М.: Наука, 2004. - 676 с.
18. *Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К.* Алгоритм физико-химического моделирования эволюции локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия. 1992. № 6. - С. 858.
19. *Ломакин Е.А., Мироненко В.А., Шестаков В.М.* Численное моделирование геофильтрации. - М.: Недра, 1988. - 228 с.
20. *Льюис Г., Рендалл М.* Химическая термодинамика. - М.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. - 390 с.
21. *Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / С.Р. Крайнов, Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук и др. – М.: Недра, 1988. – 254 с.*
22. *Минимизация свободных энергий при расчете гетерогенных равновесий / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский и др. // Геология и геофизика. 1995. Т. 36, № 4. - С. 5-21.*
23. *Мироненко В.А., Румынин В.Г.* Проблемы гидрогеоэкологии. Т.1 Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 611 с.
24. *Наумов Г.Б.* Миграция урана в гидротермальных растворах // Геология рудных месторождений. 1998. № 4. – с. 307-325.

25. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
26. *Озябкин В.Н.* Компьютерное моделирование гидрогеохимических процессов. // Теория и методика полевых гидрогеологических исследований. Четвёртые Толстихинские чтения. – СПб: Санкт-Петербургский горный ин-т., 1995. – с. 47-61.
27. *Озябкин В.Н., Озябкин С.В.* Программные имитаторы для моделирования геохимической миграции неорганических загрязнений // Геоэкология. 1996. № 1. - с. 104-120.
28. *Романова М.А., Акинфиев Н.Н.* Термодинамическое моделирование как метод прогнозирования гидрогеохимических процессов в системе «подземные воды-порода-СО₂» при закачке техногенной углекислоты // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1999. № 1. - С. 79-88.
29. *Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.* Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1981. - 424 с.
30. *Соломин Г.А., Крайнов С.Р.* Геохимические условия приложения расширенного уравнения Дэвиса для расчета коэффициентов активности ионов в рассолах // Геохимия. 2000. № 5. - С. 510-515.
31. *Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы.* / Р.К. Ньютон, А. Навротски, Б.Дж. Вуд и др. - М.: Мир, 1992. - 534 с.
32. *Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов.* / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 1982. – 687 с.
33. *Хакен Г.* Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 406 с.
34. *Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состояния в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229, № 5. - С. 1224-1226.
35. *Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов. // Геохимия. 1999. № 6. - С. 646-652.
36. *Appelo C.A., Postma D.* Geochemistry, groundwater and pollution. - Rotterdam: A.A. Balkema, 1993. - 536 p.
37. *Apps J.A.* Current Geochemical Modells to Predict the Fate of Hazardous Wastes in the Injection Zones of Deep Wells. - Berkley: LBL, 1992. - 140 p.

38. *Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne E.A.* User's manual for WATERQ4F with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters // U.S. Geological Survey. 1991. Open file rept. - P. 91-183.
39. *Bethke C.M.* Geochemical reaction modeling. New York: Oxford University Press, 1996. - 397 p.
40. *Helgeson H.C.* A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems // Geol. Soc. Amer. Paper. 1970. V. 3. - pp. 155 -186.
41. *Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.G.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity and osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative molal properties to 600 C and 5 kbar. // Amer. J. Sci. 1981. V. 281. – pp. 1249-1493.
42. *Helgeson H.C., Owens C.E., Knox A.M., Richard L.* Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid and gas organic molecules at high temperatures and pressures. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1998. V. 62, № 6. - P. 985-1081.
43. *Hitchon B., Perkins E.H., Gunter W.D.* Introduction to ground water geochemistry. - Alberta, Canada: Geoscience Publishing Ltd. Sherwood Park, 1999. - 310 p.
44. *Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* SUPCRT92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18, № 7. - P. 899-947.
45. *Kharaka Y., Gunter W.D., Aggarwal P.K., Perkins E.H., DeBraal J.D.* SOLMINEQ 88. A computer program code for geochemical modeling of water-rock interaction. / U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88. 1988. - 4227-4242 p.
46. *Langmuir D.* Aqueous Environmental Geochemistry. - New Jersey: Prentice-Hall Inc. Upper Saddle River, 1997. - 600 p.
47. *Lasaga A.C.* Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. // Reviews in Mineralogy. 1995. V. 31. - P. 23-86.

48. *Lasaga A.C.* Rate laws of chemical reactions. // *Reviews in Vineralogy. V. 8. Kinetics of Geochemical Processes.* / Eds. A.C. Lasaga, R.J. Kirkpatrick. - Washington: Miner. Soc. Amer., 1981. - p. 1-68.
49. *Nordstrom D.K., Munoz J.L.* *Geochemical Thermodynamics.* - Boston: Brackwell Scientific, 1994. - 367 p.
50. *Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.* User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259. 1999. - 312 p.
51. *Parkhurst D.L., Plummer L.N., Thorstenson D.C.* Balance- a computer program for calculating mass transfer for geochemical reaction in ground water // U.S. Geological Survey Water Resources Inv. Rept. 1982. - P. 82-14.
52. *Perkins E.H., Gunter W.D., Hitchon B.* Solmineq. GW: a user friendly computer code for ground water studies // *Proceedings of the fourth international symposium on the geochemistry of the Earth's surface.* 22-28 July 1996. Ilkley, Yorkshire, England: University of Leeds (Department of Earth Sciences). 1996. - P. 7-11.
53. *Plummer L.N., Jones F., Truesdell A.H.* WATERQF- A FORTRAN IV version of WATERQF, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. Rev // U.S. Geological Survey Water Resources Inv. Rept. 76-13. Reston, VA: U.S. Geological Survey. 1984. - 81 p.
54. *Plummer L.N., Prestemon E.C., Parkhurst D.L.* An interactive code (Netpath) for modeling net geochemical reaction along a flow path. Ver. 2.0 // U.S. Geological Survey Water Resources Inv. Rept. 94-4169. Reston, VA: US Geological Survey. 1994. - 130 p.
55. *SAPCRT92-1998:* A software package for calculating the standard molal thermodynamics properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 C. - <http://zonvark.wustl.edu/geopig>
56. *Summary* of selected computer programmes produced by the U.S. Geological Survey for simulation of groundwater flow and quality // U.S. Geological Survey. 1994. - 98 p.

57. *Wolery T.J.* EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous system: Package overview and installation guide (ver. 7). UCRL-MA-110662 Pt I // Lawrence Livermore Natl. Lab. 1992a. - 121 p.
58. *Wolery T.J.* EQ3NR A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical Manual, user's guide and related documentation (ver. 7) UCRL-MA- 11066 Pt IV // Lawrence Livermore Natl. Lab. 1992b. - 211 p.
59. *Yeh G.-T., Tripathi V.S.* A model for simulating transport of reactive multispecies components: Model development and demonstration. // Water Resources Research. 1991. V. 27, № 12. - P. 3075-3094.

Численные методы моделирования геомиграции радионуклидов

Учебное пособие

Составитель Михаил Болеславович Букаты

Подписано к печати

Формат 60×84/16. Бумага писчая № 2.

Плоская печать. Усл.печ.л. . Уч.-изд.л.

Тираж экз. Заказ . Цена свободная.

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.

Ротапринт ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.

