

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Судариков'.

Руководитель программы
аспирантуры
профессор С.М. Судариков

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
Термодинамическое и геофильтрационное моделирование
гидрогеологических процессов**

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Область науки:	1. Естественные науки
Группа научных специальностей:	1.6. Науки о Земле и окружающей среде
Научная специальность:	1.6.6. Гидрогеология
Отрасли науки:	Геолого-минералогические Технические
Форма освоения программы аспирантуры:	Очная
Срок освоения программы аспирантуры:	3 года
Составители:	д.г.-м.н., проф. Судариков С.М.

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ГЕОФИЛЬТРАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Основными целями изучения данной дисциплины являются изложение принципов и основ компьютерного моделирования гидрогеохимических и гидрогеологических явлений в системе вода-порода, демонстрация его возможностей для прогноза этих явлений, помощь слушателям в освоении современных компьютерных программ моделирования изменений состава подземных вод. Задачей дисциплины является не столько изложение готовых рецептов использования тех или иных программ, сколько стремление научить грамотно поставить задачу моделирования перед специалистами в области физической химии и прикладной математики, научить понимать и контролировать процесс создания моделей, адекватных геологической реальности.

В результате обучения по дисциплине, обучающийся должен обрести знания в области теоретические и инновационные подходы к пониманию современной классификации подземных вод по химическому составу, региональные закономерности изменчивости гидрохимических условий.

Выпускник должен уметь моделировать геомиграционные и физико-химические процессы в подземных водах

Владеть навыками использования современных методов гидрогеохимических исследований, при лабораторных и полевых исследованиях.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И
ГЕОФИЛЬТРАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»**

**РАЗДЕЛ I. Теория и методология физико-химического
моделирования**

Тема 1. Основные понятия химической термодинамики и кинетики.

Цели и задачи занятия:

Ввести обучающихся в предмет «Термодинамическое и геофильтрационное моделирование гидрогеологических процессов», сформулировать представление о основных понятиях химической термодинамики и кинетики.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Независимые, зависимые компоненты.
2. Стандартное состояние, активность.
3. Термодинамические свойства веществ, их температурная и барическая зависимости.
4. Общая характеристика форм существования элементов в подземных водах.
5. Комплексные растворенные формы, методы обнаружения и исследования комплексных соединений в растворе.
6. Методы определения форм существования химических элементов в природных водах.
7. Классификация химических элементов по их вероятным комплексным формам в природных водах.
8. Общая характеристика растворенных форм химических элементов в различных типах подземных вод.

Методические указания:

При рассмотрении темы необходимо обратить внимание на основные понятия химической термодинамики и кинетики, такие как химическая

термодинамика, системы, химические реакции, термодинамические свойства веществ.

Независимые компоненты системы — это минимальный набор веществ, достаточный для описания химического состава всех фаз, возможных в системе в заданном интервале условий. Одна и та же система может быть в принципе описана разными наборами независимых компонентов.

Зависимый компонент — любое вещество или соединение, включенное в модель системы. Это могут быть ионы и молекулы в газовых и жидких растворах, мицеллы твердых растворов, твердые фазы постоянного состава. Если независимые компоненты определяют химический состав системы, то зависимые компоненты — ее свойства.

Для удобства сравнения свойств различных веществ при одинаковых параметрах состояния (температура, давление и т. д.) или свойств одного вещества при различных параметрах состояния (температура, минерализация и т. д.) условно приняты стандартные состояния. Полагают, что в стандартном состоянии соотношения между свойствами вещества точно описываются всеми уравнениями термодинамики. Введено понятие активности a вещества (компонента) как меры отклонения химического потенциала вещества в реальном состоянии от химического потенциала в стандартном состоянии.

Практическое использование понятия активности и стандартного состояния означает, что любое измеренное в реальной системе в реальном состоянии свойство вещества или компонента раствора, константы равновесия или иной характеристики системы может быть пересчитано (проэкстраполировано) на стандартное состояние. Необходимо подчеркнуть, что пересчеты из реальных состояний в стандартные и наоборот выполняются по одним и тем же законам и всегда при постоянной температуре, а для растворов и при постоянном давлении.

Если реакция протекает при постоянных температуре и давлении, то для определения направления и пределов протекания химических реакций при различных температурах и давлениях используют следующие

термодинамические свойства веществ, участвующих в реакции: энергия Гиббса G , энтальпия H , энтропия S , теплоемкость C_p , объем V .

Доля комплексных миграционных форм определяется в основном двумя факторами — устойчивостью комплекса и концентрацией (активностью) лигандов.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-3];

дополнительная: [4-13].

Тема 2. Основы термодинамики и кинетики процессов формирования химического состава подземных вод.

Цели и задачи занятия:

Изучение основных процессов термодинамики и кинетики, формирующих химический состав подземных вод. Изучение и применение экспериментальных термодинамических и кинетических данных для описания процессов.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Процесс растворения.
2. Растворение газов и твердых веществ.
3. Реакции в гомогенной водной фазе.
4. Проблемы интерпретации экспериментальных термодинамических и кинетических данных для описания реальных гидрогеохимических процессов

Методические указания:

Процесс растворения — один из главных процессов, участвующих в формировании химического состава подземных вод. Он состоит из ряда стадий. Движущей силой процесса растворения (и обратного — кристаллизации) является разность величин химических потенциалов компонентов в разных фазах.

Растворение газа в жидкой среде обычно осуществляется через стадию адсорбции молекул (атомов) газа на поверхности раздела «газ— жидкость».

Далее происходит сольватация (гидратация) адсорбированных частиц, сопровождающаяся различным изменением растворяющего вещества - от незначительного, обусловленного силами физической природы (например, ван-дер-ваальсовыми), до образования прочных химических связей. Следующая стадия процесса — отвод растворенных частиц от поверхности в объем раствора путем молекулярной или конвективной диффузии.

Процесс растворения твердого вещества в жидкости осуществляется через стадию адсорбции молекул растворителя на его поверхности, а точнее, на активных центрах поверхности: в дефектах кристаллической решетки, точках выхода дислокаций на поверхность и других местах с избыточной энергией. Эта стадия сопровождается некоторыми химическими актами взаимодействия на поверхности, гидратацией, дальнейшим отрывом гидратированной частицы и отводом ее в раствор. Способность твердого вещества к растворению зависит от состава и структуры поверхности твердой фазы (разные кристаллические модификации одного и того же вещества имеют различную растворимость), состава и структуры самих растворов, температуры, давления и других факторов, совместное проявление которых и определяет величину растворимости вещества в жидкости при данных термодинамических условиях.

Растворение минералов в воде может либо происходить путем простой диссоциации на ионы (например, растворение простых галоидов), либо сопровождаться химическими реакциями в растворе (например, растворение карбонатов и алюмосиликатов). Иногда соотношение компонентов в растворе не подчиняется стехиометрическому соотношению этих компонентов в растворяемом минерале. Это так называемое инконгруэнтное растворение. Раствор, инконгруэнтный по отношению к растворяемому минералу, может образоваться в результате процесса выщелачивания или быстрого выделения из раствора части перешедших в него компонентов. Строго говоря, лишь в первом случае происходит по-настоящему инконгруэнтное растворение; во втором — инконгруэнтность раствора проявляется вследствие того, что время

замера концентрации в растворе больше времени, необходимого для выпадения из раствора аналитически значимой части компонентов.

В водном растворе осуществляются реакции электролитической диссоциации (ассоциации, комплексообразования). В основе физического механизма указанных реакций лежат кулоновские и другие взаимодействия между ионами и незаряженными частицами (диполями). Константы равновесия этих реакций, их температурная и барическая зависимости удовлетворительно описываются электростатической моделью. Совместное рассмотрение эффекта температуры и давления показывает, что роль комплексных (ассоциированных) форм существования химических элементов в земной коре возрастает с увеличением глубины и минерализации природных вод.

Основной объем информации о термодинамических свойствах веществ получен экспериментально путем прямого измерения теплоемкости и объемов веществ, тепловых и объемных эффектов химических реакций, констант химических равновесий. Экспериментальные методы определения термодинамических свойств веществ и констант равновесий заключаются в измерении электрических, оптических, тепловых, объемных и других свойств индивидуальных веществ или систем. Измеренные свойства индивидуальных веществ пересчитываются в их теплоемкость, объем, обобщаются в уравнение состояния.

Значительные трудности для применения экспериментальных кинетических данных при моделировании реальных гидрогеохимических процессов создает распространенность в природных растворах веществ, играющих роль ингибиторов и катализаторов; это могут быть органические, неорганические вещества, а также микроорганизмы. Экспериментальные системы обычно стерильны в отношении этих примесей. Например, небольшие количества фосфатов, микромолярные концентрации ионов некоторых металлов в растворе резко замедляют растворение кальцита и флюорита. Таким образом, применение экспериментальных кинетических

данных при описании закономерностей природных процессов требует специальных исследований в каждом конкретном случае для строгого обоснования правомочности такого применения.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-3];

дополнительная: [4-13].

Тема 3. Методология физико-химического моделирования гидрогеохимических процессов.

Цели и задачи занятия:

Изучение основных методов физико-химического моделирования гидрогеохимических процессов. Построение моделей и методы интерпретации термодинамического моделирования.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Задачи термодинамического моделирования и методология построения модели
2. Физико-химические и математические модели.
3. Моделирование природных систем и объекты моделирования в гидрогеохимии.
4. Расчет равновесного состава системы и определение набора стехиометрических единиц.
5. Особенности интерпретации данных химических анализов.
6. Способы контроля качества термодинамической модели.
7. Моделирование необратимой эволюции систем.
8. Особенности интерпретации результатов термодинамического моделирования.

Методические указания:

Прежде всего необходимо построить качественную геологическую (геохимическую, гидрогеохимическую и т. п.) модель процесса, которая аккумулирует в себе теоретические представления о нем, конкретные природные и экспериментальные данные. Геологическая модель может

описывать как процесс в целом, так и отдельные явления, входящие в него. Однако построить количественную теорию геохимических процессов и решить проблемы геохимической практики чисто индуктивным путем, т. е. только по результатам геологических наблюдений, без привлечения законов физической химии, невозможно.

Физико-химическая модель отражает взаимосвязи компонентов геологической модели с помощью термодинамических соотношений (в том числе условий химических равновесий), динамики тепло- и массопереноса, кинетики химических взаимодействий.

Математическая модель количественно описывает соотношения физико-химической модели с помощью системы уравнений и ограничений (условия минимальности термодинамического потенциала, уравнения тепло- и массопереноса, кинетические ограничения и т. д.) и включает в себя методы и алгоритмы ее решения.

В настоящее время этим методом могут решаться многие задачи геохимии и гидрогеохимии. Наиболее типичные из них:

1. Расчет равновесного распределения форм миграции элементов в различных средах.
2. Определение насыщенности природных вод относительно интересующих минералов в различных условиях, а также растворимости минералов и количества твердой фазы, осажденной из раствора при заданных условиях или их изменении.
3. Определение устойчивой ассоциации минералов, равновесной относительно данной природной воды.
4. Моделирование природных процессов при комплексном рассмотрении проблем источника, переноса и отложения компонентов
5. Различные технические и технологические задачи.

Методологической основой моделирования гидрогеохимических явлений, основанного на методах химической термодинамики, является положение о существовании в гидрогеохимических системах частичных или

локальных равновесий.

Моделирование процесса на основе равновесной термодинамики с применением принципов локального и частичного равновесия заключается в том, что состояние системы, в которой протекает процесс, описывается через определенным образом построенную последовательность равновесных состояний системы.

Выбор стехиометрических единиц системы определяется задачей исследования. При одном и том же анализе природного раствора стехиометрические единицы системы могут быть различными и отличаться от набора химических элементов.

Применяемые в гидрогеохимических исследованиях стандартные методы химического анализа дают для большинства компонентов данные, которые могут быть непосредственно использованы в термодинамических расчетах. Осложнения, связанные с со определением элементов при химическом анализе, легко учесть. Однако такие важные характеристики химического состава природных вод, как общая щелочность, рН, Eh, окисляемость. $C_{орг}$, нельзя непосредственно перевести в содержания компонентов системы.

Наилучший способ контроля — сопоставление расчета с прямыми экспериментальными определениями форм существования элементов.

Сомнения о существовании равновесия в том или ином случае часто подкрепляют ссылкой на разницу, наблюдаемую между рассчитанными и непосредственно измеренными величинами. Однако подобные отклонения могут быть вызваны и другими причинами, без тщательного анализа которых утверждение об отсутствии равновесия в природных системах следует считать необоснованным.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-3];

дополнительная: [4-13].

Тема 4. Методология численного моделирования задач геофильтрации.

Цели и задачи занятия:

Изучение основных принципов построения моделей геологического пространства. Изучение методологии численного моделирования задач геофильтрации.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Пространственная ориентация модельной сетки.
2. Основные проблемы работы на крупных регионах и способы их решения.
3. . Ограничения, связанные с неадекватностью системы существующих теоретических представлений природным объектам или с невозможностью учета на модели некоторых элементов этих теорий.
4. . Ограничения, связанные с недостатком имеющихся данных для калибровки модели и проведения модельных расчетов.
5. Ограничения, связанные с техническими возможностями вычислительных средств.
6. . Ограничения процедур калибровки.
7. Ограничения, возникающие в процессе применения моделей для целей управления.

Методические указания:

Пространственная ориентация модельной сетки должна проводиться по странам света и зависеть от номенклатуры карт. Должен выполняться принцип вложенности сеток для врезок в более крупную сетку. Линейные размеры модельных сеток "врезок" должны быть кратными основной сетки. Номенклатура масштабов карт должна быть примерно следующей: М 1:2 500 000 (обзорные карты), М 1:1 000 000, М 1:500 000, М 1:200 000 (основной масштаб), М 1: 50 000, М 1:25 000, М 1:10 000.

В связи с работой на крупных регионах возникают некоторые специфические проблемы, главными из которых являются следующие:

1) наличие в пределах сеточной модели большого числа блоков с водопроницаемостью практически равной нулю в силу не повсеместного распространения отдельных водоносных горизонтов;

2) в основном, скважинные водозаборы попадают в один, максимум два, блока сетки;

3) число блоков с горными выработками невелико, сами выработки попадают в 1-2 блока;

4) при моделировании необходимо учесть особенности сеточного представления ступенчатых структур (глинт, флексуры), а также моделирование родниковой разгрузки;

5) моделирование таких вытянутых и достаточно узких объектов как "погребенные речные долины", часть из которых является областями скрытой разгрузки;

6) учет потерь на инфильтрацию из поверхностных водотоков и водоемов, возможность оценки величин этих потерь;

7) многослойность водоносных горизонтов и комплексов (до 9-10 слоев); выделение отдельных расчетных толщ должно контролироваться общей гидрогеологической стратификацией;

8) необходимость учета процента обеспеченности (водности) по уровням и расходам;

9) учет неравномерности инфильтрационного питания.

Ограничения, связанные с неадекватностью системы существующих теоретических представлений природным объектам или с невозможностью учета на модели некоторых элементов этих теорий. К этому классу ограничений относятся также вычислительные сложности, возникающие при решении детерминированных уравнений геофильтрации, и проблемы, связанные с учетом на модели переменных областей питания.

Ограничения, связанные с недостатком имеющихся данных для калибровки модели и проведения модельных расчетов. Неточность исходных гидрогеологических параметров, определяющаяся масштабами опробования и

погрешностями замеров, может выступать фактором, снижающим эффективность модельных прогнозов независимо от структуры моделей. Многими авторами отмечается, что, по мере того как структура моделей совершенствуется, качество исходной информации все в большей степени начинает выступать в роли основного ограничения.

Ограничения процедур калибровки. К их числу относятся сложность учета взаимосвязи гидрологических и гидрогеологических параметров, отсутствие общепризнанных функций ошибок, необходимость в разработке более тонких методов анализа чувствительности, выполняемого в процессе оценивания параметров модели. Недостаточное внимание к калибровке модели может привести к еще более серьезным проблемам, особенно в случаях, когда параметры, определенные по результатам решения обратной задачи, выходят за диапазон их реальных значений, а также в ситуациях, когда погрешностей полевых замеров влекут за собой непредвиденные ошибки анализа.

Ограничения, возникающие в процессе применения моделей для целей управления. В отдельных случаях расчетные гидрогеологические модели не в полной мере учитывают ограничения, накладываемые на управляющие воздействия.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-3];

дополнительная: [4-13].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

1. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии/Крайнов С.Р., Ю.В.Шваров, Д.В.Гричук, Е.В.Добровольский, Г.А.Соломин, М.В.Борисов,, Б.Н.Рыженко, Л.И.Матвеева, В.И.Лялько, В.М.Швец. М.: Недра, 1988, 254 с.

2. . Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л. Гидрогеохимия. Л.: Недра, 1983, 344 с.

3. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992, 464 с.

Дополнительная:

4. Геологическая эволюция и самоорганизации системы вода-порода. Т.1: Система вода – порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование/С.Л. Шварцев гл. ред./СО РАН, 2005, 244с.

5. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир. 2000. 304 с.

6. Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир. 2006, 256 с.

7. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов/Геохимия, 1999, №6, с.646-652.

8. Караванов К.П. Методологические исследования в региональной гидрогеологии. Теоретический аспект. М., Наука, 1986.

9. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины/ Под ред. Е.А. Козловского. М., Недра, 1984.

10. Кононов В.И. Геохимия термальных областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983. Региональный палеогидрогеологический анализ Русской платформы./ Под ред. Е.А. Баскова. Изд. ВСЕГЕИ, 2001.

11. Роговская Н.В. Гидрогеологическое картирование. Обзор отечественного и зарубежного опыта. М.: Наука, 1981.
12. Теория и методология гидрогеологического районирования СССР. ВСЕГИНГЕО, 1990.
13. Учителева Л.Г. Минеральные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна. М., Недра, 1974.