

**Артименко Маргарита Викторовна**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ  
ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

Специальность 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков  
полезных ископаемых»

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

Иркутск 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН

Научные руководители: доктор геолого-минералогических наук,  
профессор

Карпов Игорь Константинович

доктор геолого-минералогических наук  
Чудненко Константин Вадимович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук  
Дорогокупец Петр Иванович;  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Скворцов Валерий Александрович

Ведущая организация: Иркутский государственный технический  
университет, г. Иркутск

Защита состоится 24 ноября 2009 г. в 14 часов на заседании диссертационного  
совета Д 003.059.01 при Учреждении Российской академии наук Институте  
геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, по адресу: 664033, г. Иркутск, ул.  
Фаворского 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГХ СО РАН, по  
адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а.

Автореферат разослан 23 октября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.г.-м.н.

Королева Г.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Компьютерное термодинамическое моделирование воспринимается многими геологами со скептицизмом в силу натуралистических традиций нашей области науки, имеющих давние исторические корни. Однако моделирование способно существенно помочь в планировании эксперимента и наблюдения, а там где невозможно их проведение – оно становится незаменимым инструментом получения информации. С другой стороны, экспериментальные данные необходимы для тестирования модели на адекватность реальности и оценки точности входных данных модели.

Всегда нужно помнить, что любая модель геохимической системы – это лишь аппроксимация реальности. Реальная геохимическая система и ее окружающая среда являются недетерминированными, т.е. поведение системы не может быть предсказано достаточно точно из-за существования неопределенности. Достоверность моделирования зависит от надежности вычислительных схем, корректности концептуальной модели и точности входных данных. Подавляющее большинство компьютерных программ, разработанных для исследования геохимических систем и процессов, являются детерминистскими, т.е. один и тот же набор данных дает один и тот же результат моделирования. Поэтому очень важен высокий уровень точности входных данных, но добиться его проблематично по ряду причин и, таким образом, в моделирование неизбежно вносится параметрическая неопределенность. Компьютерное моделирование геохимических систем с учетом неопределенности – насущная потребность. Однако, важно не только учесть неопределенность, но и попытаться оптимизировать результаты моделирования, т.е. выбрать из множества полученных вариантов численного решения модели такой вариант, который удовлетворял бы тем или иным критериям оптимальности, иначе говоря, был бы наиболее достоверным с геохимической точки зрения.

**Цель работы.** Разработка принципов и методов термодинамического моделирования геохимических систем на основе минимизации свободной энергии Гиббса с учетом параметрической неопределенности.

**Основные задачи.** 1) Выбор формы математического представления параметрической неопределенности и метода ее распространения.  
2) Разработка процедуры анализа неопределенности и оптимизационного блока анализа моделирования.

3) Физико-химическое моделирование системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  и применение предлагаемых процедур анализа моделирования данной системы с учетом неопределенности термодинамических данных модели.

4) Анализ основных закономерностей поведения систем  $Fe-O-N-C$  (равновесие гематит–магнетит) и  $C-H$  (тяжелые углеводороды земной коры и верхней мантии) в условиях параметрической неопределенности.

**Научная новизна.** Впервые в моделировании геохимических систем для поиска оптимального варианта численного решения модели привлечены критерии выбора стратегии, адаптированные из теории игр. В качестве меры оценки оптимального варианта предложено использовать разницу между прямым (мольные количества фаз равновесной минеральной системы) и двойственным (химические потенциалы химических элементов) решениями, полученными при расчете химического равновесия для минеральной системы. Показано, что критерии выбора стратегии хорошо функционируют в случае согласованных термодинамических данных, что дает перспективу разработки нового метода их согласования. Установлено, что критерии выбора стратегии тем эффективнее, чем больше величина неопределенности входных параметров и переменных геохимической модели. Анализ переменных платежной матрицы, на основе которой функционируют критерии выбора стратегии, показал, что оптимальный вариант численного решения модели соответствует такой строке матрицы, которая характеризуется симметричным распределением переменных относительно нулевого значения.

Результатом исследований было создание модуля «Неопределенность» в программном комплексе Селектор-С. Впервые проведены численные эксперименты по определению равновесия в системах:  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ,  $Fe-O-N-C$  (гематит–магнетит) и  $C-H$  (тяжелые углеводороды земной коры и верхней мантии) с недетерминированными входными термодинамическими данными.

**Защищаемые положения:** 1. Разработанный новый комплексный подход к термодинамическому моделированию геохимических систем в многомерном пространстве параметрической неопределенности, основанный на анализе неопределенности и оптимизации, позволяет более надежно оценивать достоверность компьютерных моделей.

2. Определены основные характеристики системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в широком интервале температур и давлений с учетом недетерминированности входных термодинамических данных – стандартных свободных энергий Гиббса компонентов водного раствора и минералов.

3. В ходе вычислительных экспериментов с геохимическими системами K-Al-Si-O-H, Fe-O-N-C и C-H установлены главные закономерности определения оптимального результата моделирования с помощью критериев выбора стратегии: возрастание эффективности с увеличением входной погрешности, зависимость от согласованности термодинамических данных, характерное распределение переменных в строке платежной матрицы и повышенная чувствительность к минимальным изменениям в составе и структуре входных данных.

**Практическая значимость.** Разработанная схема физико-химического моделирования геохимических систем на основе минимизации свободной энергии Гиббса с недетерминированными входными данными может быть использована при моделировании следующих процессов в геохимии и петрологии: метаморфизм и ультраметаморфизм; пегматитообразование; флюидный режим магматических систем, взаимодействие магматического расплава с вмещающими породами; глобальные и локальные геохимические циклы веществ; седиментогенез и диагенез; геохимия подземных и континентальных вод; взаимодействие вода–порода в гипергенных, гидротермальных, техногенных процессах; метасоматоз в кислых, средних, основных и ультраосновных породах; пирометаморфизм; геохимия углеводородов. Данный подход найдет применение в экологии и геохимии техногенеза, например, минералообразование в горящих отвалах угольных разработок. Строго говоря, применимость предлагаемого подхода оправдана там, где определяется химическое равновесие системы методом минимизации свободной энергии Гиббса в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, содержащих минералы, водный раствор, газовую смесь, жидкие и твердые углеводороды, расплав.

**Реализация.** Предложенный подход был реализован как модуль «Неопределенность» в компьютерной программе Селектор-С (Карпов и др., 2002). Он также нашел применение в Nuclear Energy and Safety Research Department, Laboratory for Waste Management, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland (проект 13.08.2004. ТМ 44-04-01) при изучении растворимости портландита и поведения водных комплексов Am в природных системах.

**Личный вклад.** Отладка с помощью вычислительных экспериментов разрабатываемых процедур анализа неопределенности и оптимизации результатов моделирования. Статистическая оценка интервалов неопределенности для термодинамических параметров. Сравнение

эффективности генераторов точек для репрезентативной выборки. Выявление характерных особенностей предлагаемой процедуры оптимизации, в том числе изучение поведения критериев выбора стратегии в различных условиях, анализ переменных платежной матрицы. Определение зависимости устойчивости результатов моделирования от объема выборки. Исследование с намеренным рассогласованием значений входных данных модели. Построение блок-схемы физико-химического моделирования в условиях параметрической неопределенности.

Построение физико-химической модели минеральной системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  и определение с ее помощью характеристик данной системы в интервале температур 400-600°C и давлений 500-2000 бар: полей устойчивости минеральных ассоциаций, содержания Al, Si и K и т.д. Сравнение результатов моделирования при использовании для мусковита свободной энергии Гиббса из разных баз термодинамических данных. Проведение анализа моделирования.

Проведение анализа неопределенности, анализа чувствительности, скрининга (группировки) и оптимизации для физико-химических моделей систем Fe–O–N–C при 600°C и 1 бар и C–H при 1300°C и 42500 бар.

**Апробация.** Работа обсуждалась на научных конференциях в г. Томске («Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия», 2000 г.); г. Иркутске (Всероссийская научная конференция, посвященная 10-летию РФФИ, 1-4 октября 2002 г. и Всероссийская научная конференция, посвященная 50-летию института геохимии им. А.П. Виноградова и памяти академика Л.В. Таусона в связи с 90-летием со дня рождения, 24-30 сентября 2007 г.); Domplatz, Gustrow, Germany (International Symposium "Computerized Modeling of Sedimentary Systems", John-Brinckman-Gymnasium, October 8-11, 1996); Universite de Metz, France (16<sup>th</sup> European Seminar on Applied Thermodynamics, 19-22 June 1997). Работа была поддержана грантами: РФФИ 97-05-65796, РФФИ 00-05-64703, РФФИ 03-05-65188.

**Объем и структура работы:** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы (672 источника), двух приложений, словаря математических терминов и списка обозначений. Общий объем диссертации 191 страниц машинописного текста, в том числе 12 таблиц и 28 рисунков.

**Благодарности:** особая признательность первому руководителю профессору д.г.-м.н. Карпову И.К. . Благодарность второму руководителю д.г.-м.н. Чудненко К.В. за плодотворное сотрудничество, а за помощь на первых этапах работы – к.г.-м.н. Бычинскому В.А. Благодарность сотрудникам института геохимии за ценные советы и критические замечания, способствовавшие совершенствованию работы – д.г.-м.н. Макрыгиной В.А., а написанию текста

диссертации – д.х.н. Акимову В.В., д.х.н. Таусону В.Л., д.г.-м.н. Владыкину Н.В., к.г.-м.н. Королевой Г.П., д.г.-м.н. Антонову А.Ю., д.г.-м.н. Медведеву А.Я., д.г.-м.н. Загорскому В.Е., к.г.-м.н. Михайлову М.А., д.г.-м.н. Кравцовой Р.Г., к.ф.-м.н. Лустенберг Э.Е.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**ГЛАВА 1. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ГЕОХИМИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.** Дается краткое представление об этапах процесса моделирования, многообразии понятия «неопределенность», способах ее математического представления, методах ее распространения в процессе моделирования, в т.ч. методе Монте Карло, о модельной и параметрической неопределенности. Источники параметрической неопределенности: вариабельность, внутренне присущая геохимической системе и ее окружающей среде, и статистическая неопределенность, которая относится к параметрам статистического распределения и является следствием дефицита и неточности данных. Так как параметрическая неопределенность обычно ассоциируется с неопределенностью измерений, то дается краткое введение в проблематику последней. Характеризуются пять взаимосвязанных между собой видов анализа моделирования: оценка адекватности модели реальности, скрининг, анализ неопределенности, анализ чувствительности и оптимизация. Далее следует обзор существующих публикаций по анализу моделирования в геохимии.

В термодинамическом моделировании геохимических систем к параметрической неопределенности относятся: погрешности переменных состояния (мольные количества химических элементов, давление, температура), термодинамических функций и параметров (свободная энергия Гиббса, энтропия, объем, коэффициенты фугитивности и активности и др.). Дается краткий обзор существующих баз термодинамических данных для минералов и рассматривается проблема их согласования. Обзор геохимической литературы показывает, что анализ неопределенности в термодинамическом моделировании производится далеко не во всех работах, еще реже выполняется анализ чувствительности.

**ГЛАВА 2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА С НЕДЕТЕРМИНИРОВАННЫМИ ВХОДНЫМИ ДАННЫМИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ.** *Содержание второй главы является отражением выполнения первого защищаемого положения.* Предлагаются следующие принципы и методы учета параметрической неопределенности. При формулировании концептуальной модели идентифицируются элементы

вектора входных параметров, которые будут задаваться недетерминировано. Для математического представления неопределенности используется интервальная оценка. В качестве процедуры распространения неопределенности от исходных данных к результатам моделирования следует применить выборочный метод, в котором выборка генерируется по алгоритму Белова. Он обеспечивает равномерность представления всех областей многомерного пространства неопределенностей входных данных. По мере необходимости рекомендуется выполнять скрининг (группировку), например, с помощью кластерного анализа. На основе полученных вариантов численного решения модели производится анализ неопределенности (нахождение среднего и дисперсии), анализ чувствительности и оптимизация. Анализ чувствительности показывает, как неопределенность входных данных влияет на неопределенность результатов моделирования.



**Рис. 1. Блок-схема физико-химического моделирования геохимической системы на основе минимизации энергии Гиббса с недетерминированными входными данными.**

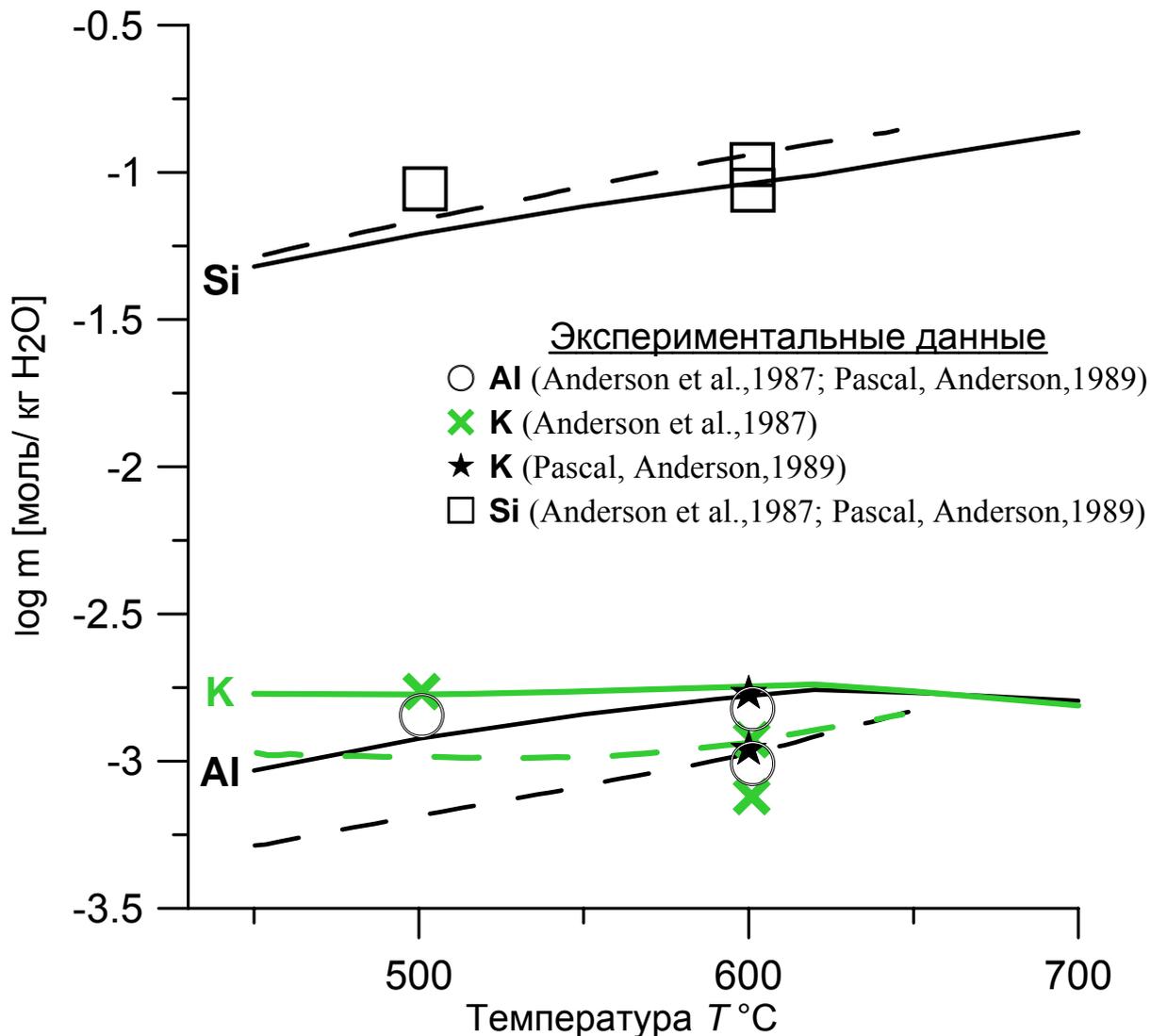
Для оценки оптимального варианта результата моделирования предлагается применить критерии выбора стратегии, адаптированные из теории игр. Они функционируют на основе платежной матрицы. Применительно к геохимическим системам, в качестве переменной этой матрицы предлагается использовать разницу между прямым (мольные количества вещества в фазах минеральной системы) и двойственным (химические потенциалы химических элементов) решениями, которые одновременно получаются при вычислении равновесного минерального состава геохимической системы с помощью минимизации энергии Гиббса.

Итак, если какой-то один вариант результата моделирования относится к доминирующей фазовой группе на основе анализа неопределенности и/или на него указывают большинство критериев выбора стратегии, то трактовка этого варианта как наиболее достоверного будет однозначной. Предлагаемый подход предполагает единый вычислительный процесс (Рис.1). В дальнейшем предложенный подход будет распространен на динамические (эволюционные) модели, а также на физико-химическое моделирование на основе минимизации других термодинамических потенциалов, нежели свободная энергия Гиббса.

**ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  С УЧЕТОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ.** *Содержание третьей главы является отражением выполнения второго защищаемого положения.* Ассоциации из калишпата (Kfs), кварца (Qtz) и мусковита (Mus) играют одну из главных ролей в процессах прогрессивного и регрессивного регионального метаморфизма, катакластического метаморфизма, контактово-реакционного метасоматоза, диагенеза. Минеральная ассоциация Kfs-Mus-Qtz характерна для гранитов, гранитных пегматитов, особенно мусковитовых, гнейсов, гранитогнейсов и грейзенов. Имеется много конкретных исследований, посвященных изучению различных геохимических процессов с участием рассматриваемых минералов. Было проведено несколько экспериментальных работ по изучению гидролиза калишпата с образованием мусковита и кварца в водном флюиде, химического равновесия в данной системе, условий стабильности минералов данной ассоциации при повышенных  $T$  и  $P$ .

С помощью построенной модели было определено поле устойчивости минеральных ассоциаций системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в координатах  $T-P$ . Задаваемое давление в системе литостатическое. При 2000 бар в интервале температур 450–650°C система была проанализирована на предмет изменений фазового состава, мольного количества вещества в фазах, коэффициентов активности некоторых компонентов водного раствора, а также содержаний Al,

Si и K в водном растворе. Последние данные были сравнены с имеющимися результатами моделирования мольных количеств Al, Si и K в исследуемой системе (Азимов, Бушмин, 2007) и экспериментом (Pascal, Anderson, 1989) (Рис.2).



**Рис. 2. Мольные количества Al, Si и K в водном флюиде, находящемся в равновесии с минеральной ассоциацией Kfs-Mus-Qtz при 2000 бар в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Сплошные линии - результаты моделирования нашей работы. Пунктирные линии - результаты моделирования Азимова, Бушмина (2007).**

Установлено, что мусковит устойчив в данных условиях до 610°C, оставаясь в системе в незначительных количествах при 620°C и полностью исчезая при 630°C, при этом минеральная ассоциация Kfs-Qtz-Mus уступает место Kfs-Qtz-And (And – андалузит). При 620°C наблюдается скачкообразное увеличение содержания калишпата с одновременным резким уменьшением кварца в системе. Мольные количества Al, Si и K в водном растворе претерпевают постоянное незначительное увеличение с повышением температуры, причем

после 620°C Al и K стабилизируются, в то время как Si продолжает увеличиваться.

При 600°C в интервале давлений 500–5000 бар было проведено исследование изменения фазовых составов системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , мольного содержания вещества в фазах, а также мольного количества Al, Si и K в водном растворе. В районе 1750 бар андалузит уступает место мусковиту, при этом мольное количество калишпата уменьшается вначале скачкообразно, а в дальнейшем более плавно, в то время как содержание кварца претерпевает вначале резкое увеличение в районе 1750 бар, а затем уменьшение значительно более быстрыми темпами, чем калишпата. Мольные количества Al, Si и K в водном растворе увеличиваются по мере увеличения давления примерно в одинаковой степени.

Кроме того, было промоделировано изменение фазового состава исследуемой системы и содержания фаз при 600°C и 2000 бар в зависимости от соотношения флюид/порода. Было установлено, что при соотношении флюид/порода = 92 в системе, помимо присутствующих в ней калишпата и мусковита, появляется кварц. По мере дальнейшего уменьшения соотношения флюид/порода содержание кварца увеличивается с одновременным уменьшением калишпата и мусковита и при соотношении флюид/порода = 1 устанавливается примерный паритет содержания этих минералов, который сохраняется при дальнейшем уменьшении соотношения флюид/порода.

Любая база данных, как бы хорошо согласована она ни была, не в состоянии охватить все существующие минералы и их разновидности. В нашей модели для списка минералов и компонентов водного флюида, которые могли бы теоретически существовать в равновесии, пришлось воспользоваться шестью базами термодинамических данных. Причем специального согласования термодинамических данных не проводилось. В целях демонстрации важности точности входных данных, значения энергии Гиббса, например, для мусковита были взяты из трех баз данных (Holland, Powell, 1998; Berman, 1988; Булах, Буллах, 1978). Результаты моделирования этих трех вариантов разительно отличались между собой (см. Рис. 3).

Было убедительно показано, что совершенно недостаточно проводить только один анализ неопределенности: он может привести к неверной интерпретации результатов моделирования, особенно по мере увеличения величины неопределенности на входе модели. Необходимо использовать анализ чувствительности и оптимизацию.

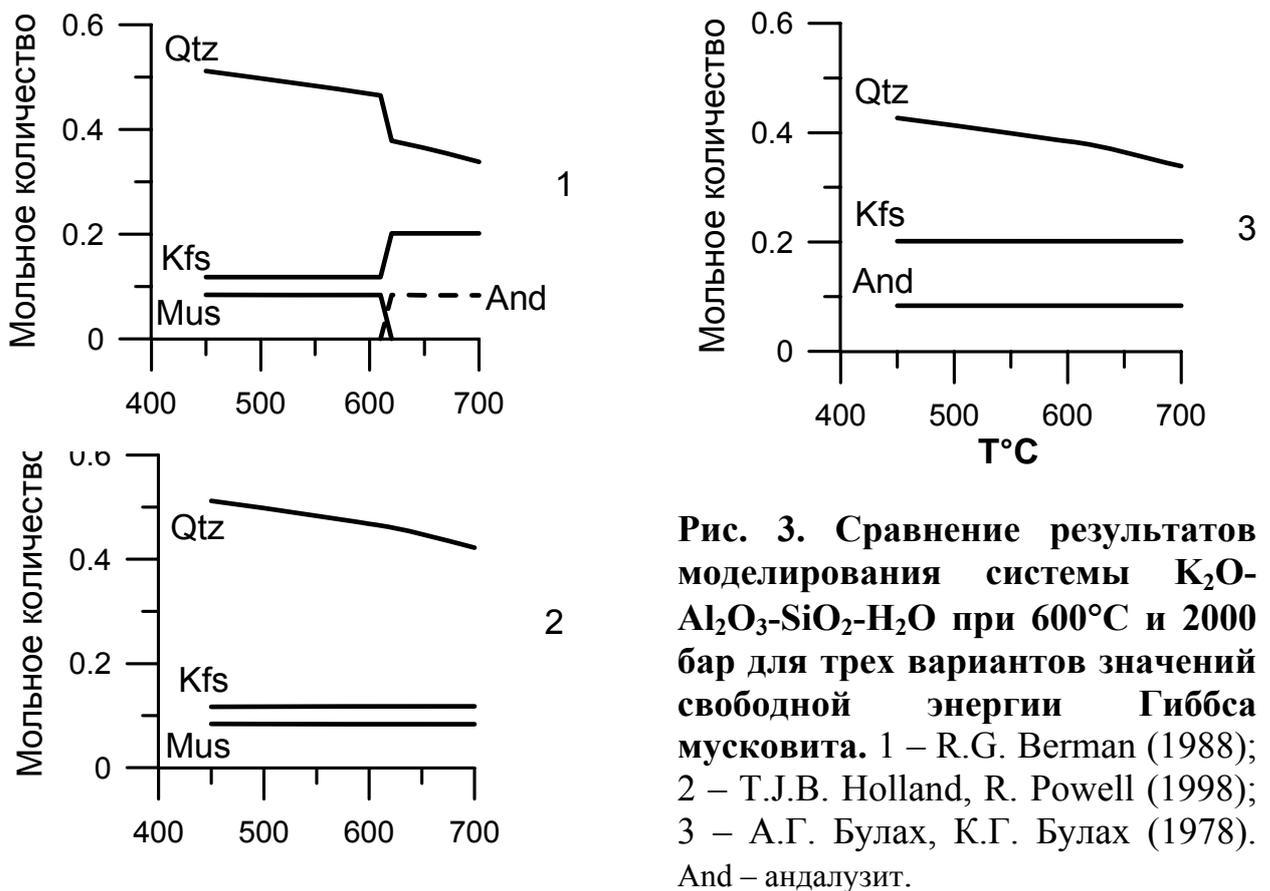


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  при  $600^\circ C$  и  $2000$  бар для трех вариантов значений свободной энергии Гиббса мусковита. 1 – R.G. Berman (1988); 2 – T.J.B. Holland, R. Powell (1998); 3 – А.Г. Булах, К.Г. Булах (1978). And – андалузит.

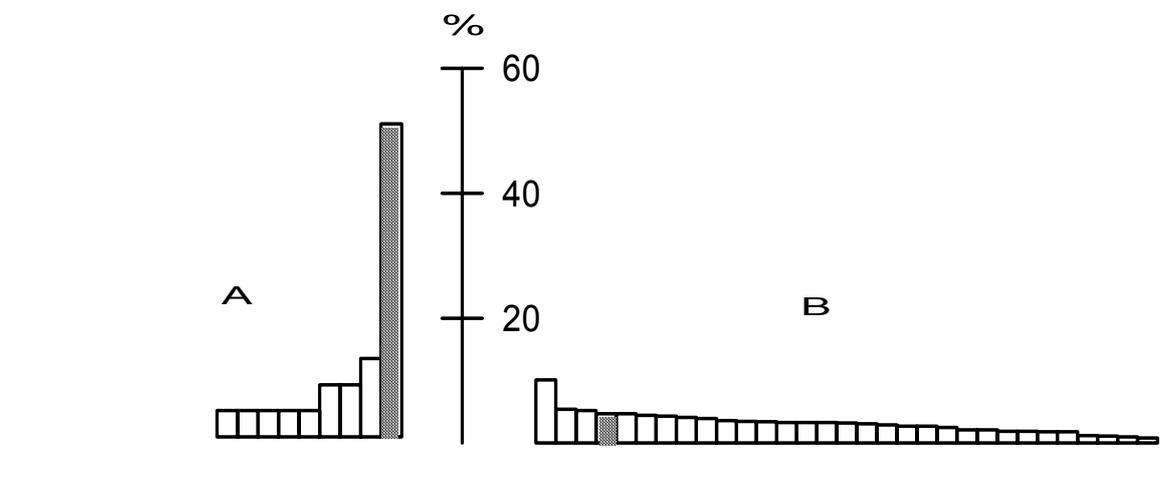
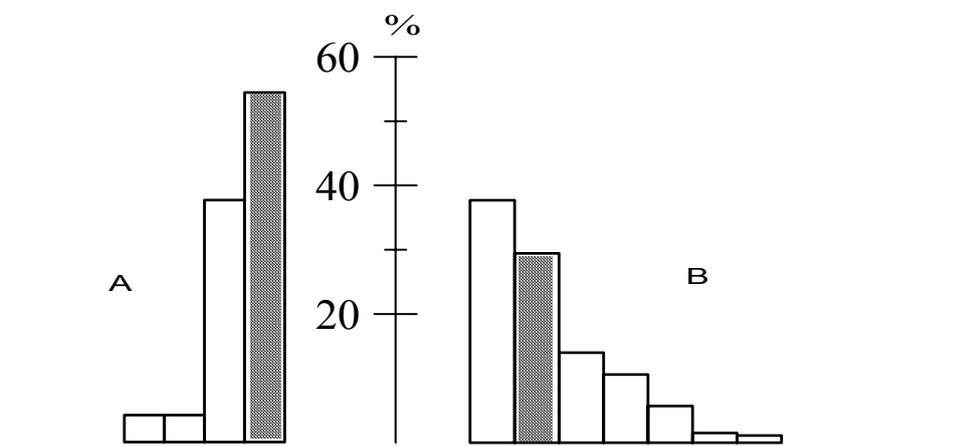


Рис. 4. Фазовые группы и их количественное содержание в % от общего числа в имитации с относительной погрешностью энергии Гиббса зависимых компонентов на входе модели 6%. **А** – по оценке критерия Лапласа (слева направо это Cor-Kfs, And-Qtz, Leu-Dia, Qtz-Leu-Dia, Kfs-Qtz-Bhm, Kfs-Qtz-Dia, And-Kfs-Qtz, And-Qtz-Leu, **Kfs-Mus-Qtz**); **В** – по анализу неопределенности (слева направо это Mus-Qtz, And-Kfs-Qtz, Mus, **Kfs-Mus-Qtz**, And-Kfs, And-Qtz-Leu, And-Qtz, Kfs-Qtz-Dia, Cor-Qtz, Cor-Kfs-Qtz, Mus-Qtz-Leu, Qtz-Bhm, Qtz-Leu-Dia, Kfs-Qtz-Bhm, Cor-Kfs, Qtz-Dia, Qtz-Leu-Bhm, And-Leu, Mus-Kfs и т.д.), где And – андалузит, Bhm – бемит, Cor – корунд, Dia – диаспор, Kfs – К-полевой шпат, Leu – лейцит, Mus – мусковит, Qtz – кварц. Фазовая группа Kfs-Mus-Qtz-вода заштрихована.

Так, анализ неопределенности ставит Kfs-Mus-Qtz на 4-ое место среди всех полученных в численном решении порядка 30 наборов фаз, в то время как критерий Лапласа отводит ей явно доминирующее положение (Рис 4), и это при входной неопределенности 6%. Достоверность выбора критерия Лапласа подтверждается имеющимися экспериментальными данными (Pascal, Anderson, 1989).



**Рис. 5. Гистограмма долей фазовых групп в общем числе вариантов численного решения модели в случае рассогласованных входных значений энергии Гиббса зависимых компонентов. А – фазовые группы, выбранные критерием минимальной дисперсии (слева направо Cor-Mus-Kfs-Qtz, And-Qtz-Leu, Mus-Qtz-Leu, **Kfs-Mus-Qtz**); В – по анализу неопределенности (слева направо Cor-Kfs-Qtz, **Kfs-Mus-Qtz**, Mus-Qtz-Leu, Cor-Qtz-Leu, And-Kfs-Qtz, And-Qtz-Leu и т.д.), где And – андалузит, Bhm – бемит, Cor – корунд, Dia – диаспор, Kfs – К-полевой шпат, Leu – лейцит, Mus – мусковит, Qtz – кварц. Фазовая группа **Kfs-Mus-Qtz-вода** заштрихована. Относительная погрешность значений энергии Гиббса зависимых компонентов на входе модели 0.25%.**

Итак, чем больше неопределенность на входе, тем более однозначным становится выбор критериев стратегии. Это можно объяснить тем, что термодинамические данные представляют собой внутренне согласованную систему. А когда мы берем не центральное значение параметра в пределах его интервала допустимых значений, согласованность нарушается. Это приводит к увеличению разницы между прямым и двойственным решениями, а следовательно, к увеличению абсолютных значений переменных платежной матрицы, на основе которой функционируют критерии выбора стратегии. Что получится, если искусственно рассогласовать входные термодинамические данные нашей модели? Выполним еще одну имитацию с рассогласованными значениями энергии Гиббса. В этом случае анализ неопределенности поставил Kfs-Mus-Qtz-водный раствор на 2-ое место, а критерий минимальной дисперсии – на 1-ое место (Рис.5). В дальнейшем планируется разработать алгоритм, отыскивающий тот вариант численного решения модели, который

будет являться результатом согласованной комбинации входных значений термодинамических параметров.

**ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СИСТЕМЫ Fe–O–N–C при 600°C и 1 бар.** Пирометаморфические процессы при горении каустобиолитов изучены слабо, особенно в зоне техногенеза на поверхности земной коры. Одной из важных минеральных ассоциаций, характерных для пирометаморфизма, является пара гематит-магнетит. В связи с этим, несомненный интерес представляет построение физико-химической модели системы Fe–O–N–C. В параметрах модели выбраны типичные условия, соответствующие протекающим геохимическим процессам в горящих терриконах, при остывании сухой базальтовой лавы или природной базитовой железистой паралавы, излившейся из горельника на поверхность:  $T=600^{\circ}\text{C}$  и  $P=1$  бар.

Основной вывод после проведенного анализа моделирования системы Fe–O–N–C с учетом параметрической неопределенности состоит в том, что результаты моделирования проявляют достаточную статистическую устойчивость к неопределенности параметров на входе модели. Доля доминирующей фазовой группы гематит-магнетит-газ уменьшается среди всех вариантов численного решения модели с увеличением неопределенности на входе, но остается достаточно высокой (около 60%) и при относительной погрешности входных значений энергии Гиббса в 5%. Анализ чувствительности показал, что наибольшую чувствительность к неопределенности на входе модели проявляет гематит. На это следует обратить особое внимание и с помощью дополнительных имитаций выявить слабые звенья в структуре входных параметров для их последующего уточнения. Результаты анализа неопределенности совпали с результатами оптимизации, т.е. с выбором критериев стратегии, что говорит о высокой степени достоверности построенной физико-химической модели системы Fe–O–N–C при  $600^{\circ}\text{C}$  и 1 бар. Исследование зависимости устойчивости результатов моделирования от объема выборки показало, что стабилизация наступает после 100 точек.

**ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СИСТЕМЫ C–H при 1300°C и 42500 бар.** В 70-80-х годах прошлого века Э.Б. Чекалюк (1967, 1978, 1986) с помощью термодинамических расчетов обосновал устойчивость метастабильных тяжелых углеводородов в геотермобарометрических условиях

верхней мантии. Но его расчеты подвергаются сомнению многими учеными. Да и сам Э.Б. Чекалюк не был уверен в достоверности своих термодинамических расчетов, главным образом из-за способа экстраполяции термодинамических параметров в область высоких  $T$  и  $P$ . Прогресс в изучении термодинамических свойств газов при высоких  $T$  и  $P$  позволил сделать римейк-модель Чекалюка (Карпов и др., 1998).

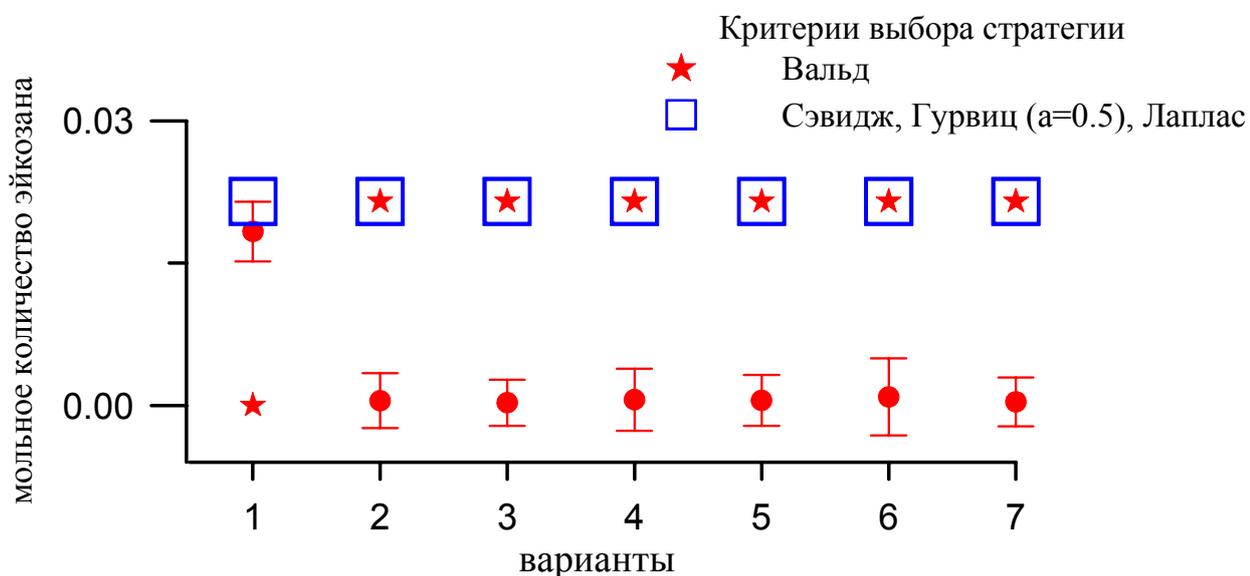
Модель системы С-Н при высоких давлениях и температуре, характерных для верхней мантии, конечно же, гипотетична. Но в этом и заключается преимущество компьютерного моделирования, с помощью которого можно изучить поведение системы в условиях, не поддающихся прямому наблюдению исследователя. Здесь, как ни в каком другом случае, встает проблема неопределенности. С помощью предлагаемого подхода мы попытались оценить достоверность результатов, полученных с помощью римейк-модели Чекалюка.

В концептуальной модели было сделано допущение, что исследуемая метастабильная система представлена нормальным эйкозаном  $C_{20}H_{42}$ . Потому что, во-первых, он имеет критическую температуру  $468^{\circ}C$  (Reid et al., 1977), которая принадлежит оценочному интервалу в  $300-500^{\circ}C$  на границе верхней мантии и земной коры. Во-вторых, соотношение С и Н в мантийном флюиде при избытке углерода оценивается как 1:2,1 – это соотношение соответствует брутто-формуле эйкозана. Кроме того, преобладание эйкозана было аналитически определено в углеводородных включениях в мантийных ксенолитах (Sugisaki, Mimura, 1994).

Было установлено существование узкой зоны превращения тяжелых углеводородов в метан и твердый углерод в геотермобарометрических условиях верхней мантии. Выше этой зоны равновесный состав системы представляет собой метан + твердый углерод (графит или алмаз). Тяжелые углеводороды могут существовать здесь, но только в метастабильном состоянии. Ниже этой зоны устойчивы тяжелые углеводороды в равновесии с алмазом. Учет параметрической неопределенности был произведен для одной точки в зоне превращения с координатами  $T = 1300^{\circ}C$  и  $P = 42500$  бар.

Предварительный анализ сенситивности показал, что стабильность параметров на выходе модели зависит, в первую очередь, от точности значений свободной энергии Гиббса зависимых компонентов и коэффициентов летучести компонентов газовой фазы. Поэтому интервалы неопределенности задавались для этих двух термодинамических параметров: энергия Гиббса для всех 79 элементов вектора входных зависимых компонентов и коэффициенты

летучести для 77 компонентов газовой фазы. Анализ неопределенности показал почти нулевую концентрацию эйкозана, в то время как предлагаемая процедура оптимизации выбрала те варианты численного решения модели, в которых концентрация эйкозана имела значимые величины (Рис. 6).



**Рис. 6. Оценка мольного количества эйкозана с помощью анализа неопределенности (точки с доверительными интервалами) и критериев выбора стратегии (Вальда, Сэвиджа, Гурвица и Лапласа) при разных вариантах неопределенности на входе модели. Варианты: 1 - G3%; 2 -  $\gamma$ 20%; 3 - G3% +  $\gamma$ 20%; 4 -  $\gamma$ 10%; 5 - G3% +  $\gamma$ 10%; 6 -  $\gamma$ 5%; 7 - G3% +  $\gamma$ 5%. Где G – свободная энергия Гиббса и значение относительной погрешности для нее;  $\gamma$  – коэффициент летучести и значение относительной погрешности для него.**

*В результате имитационного моделирования трех геохимических систем, рассмотренного в 3, 4. и 5 главах, было обосновано третье защищаемое положение.*

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Разработанный подход к термодинамическому моделированию геохимических систем в многомерном пространстве параметрической неопределенности предполагает единую вычислительную процедуру. Выбранные форма математического представления неопределенности и метод ее распространения просты и эффективны. Предложенная схема анализа моделирования содержит анализ неопределенности и сенситивности, скрининг и оптимизацию. В результате имитационного моделирования трех геохимических систем K-Al-Si-O-H, Fe-O-N-C и C-H были выявлены следующие особенности предлагаемого подхода: 1) зависимость устойчивости результатов моделирования от объема выборки; 2)

критерии выбора стратегии позволяют оценить оптимальную равновесную минеральную ассоциацию в условиях значительной неопределенности входных данных модели; 3) критерии выбора стратегии наиболее эффективны в случае внутренне согласованных термодинамических данных геохимической модели, что открывает новый путь для их согласования; 4) оптимальный вариант результата моделирования представлен строкой платежной матрицы, в которой переменные распределяются симметрично относительно нулевых значений; 5) поведение критериев выбора стратегии очень чувствительно к малейшим изменениям в составе и структуре входных данных геохимической модели.

Для системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  были определены следующие характеристики: поле устойчивости минеральных ассоциаций в координатах  $T-P$  (давление литостатическое), фазовые составы, мольное количество вещества в фазах, молярность Al, Si и K, активности компонентов водного флюида в интервале температур 450–700°C при 2000 бар и в интервале давлений 500–5000 бар при 600°C. Изучено влияние соотношения флюид/порода на фазовый состав системы при 600°C и 2000 бар. На примере мусковита продемонстрировано, как точность термодинамических данных влияет на результаты моделирования. Показано, что проведение только анализа неопределенности может привести к неверной интерпретации результатов моделирования. Предлагаемая процедура оптимизации результатов моделирования обеспечила однозначный выбор оптимального равновесного минерального состава даже при довольно большой неопределенности входных данных модели, и этот выбор подтверждается имеющимися экспериментальными данными.

Опыт, полученный в ходе имитационного моделирования трех геохимических систем K-Al-Si-O-H, Fe-O-N-C и C-H, показывает, что уровень сложности модели не влияет на эффективность предлагаемых процедур анализа неопределенности и оптимизации. По мере накопления достаточного количества материала можно будет выявить закономерности поведения критериев выбора стратегии в зависимости от типа моделируемой геохимической системы. Таким образом, предложенный подход представляет собой многообещающий инструмент для получения достоверных результатов физико-химического моделирования геохимических систем в многомерном пространстве параметрической неопределенности.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Артименко М.В.** Оценка равновесного фазового состава минеральных систем с использованием элементов теории игр // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 50-летию института геохимии им. А.П. Виноградова и памяти академика Л.В. Таусона в связи с 90-летием со дня рождения.– Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2007. – С. 125-127.
2. Карпов И.К., Зубков В.С., Бычинский В.А., **Артименко М.В.** Детонация в мантийных потоках тяжелых углеводородов // Геология и геофизика.– 1998.– Т. 39.– № 6.– С. 754-762.
3. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., **Артименко М.В.** Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика.– 1998.– Т. 39.– № 11.– С. 1518-1528.
4. Карпов И.К., Чудненко К.В., **Артименко М.В.**, Бычинский В.А., Кулик Д.А. Термодинамическое моделирование геологических систем методом выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика.– 1999.– Т. 40.– № 7.– С. 971-988.
5. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., **Артименко М.В.** Селектор под Windows // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков. РФФИ в азиатской части России. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 10-летию РФФИ (1-4 октября 2002 г.). – Иркутск, 2002. – С. 263-265.
6. Чудненко К.В., **Артименко М.В.**, Бычинский В.А., Павлов С.Х., Богатырева Е.Ю. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала по двойственным решениям задачи термодинамического моделирования как задачи выпуклого программирования // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Материалы Международной научной конференции.– Томск: Изд-во НТЛ, 2000.– С. 448-452.
7. Чудненко К.В., Карпов И.К., Мазухина С.И., Бычинский В.А., **Артименко М.В.** Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации // Геология и геофизика.– 1999.– Т. 40.– № 1.– С. 44-60.
8. Chudnenko K.V., Karpov I.K., Kulik D.A., Berner U.R., Hummel W., **Artimenko M.V.** GEM uncertainty space approach for sensitivity analysis of solid-aqueous chemical equilibrium models: A Pilot Study. – Paul Scherrer Institut. Switzerland. 13.08.2004. TM 44-04-01.– Switzerland, 2004.
9. Karpov I.K., **Artimenko M.V.**, Chudnenko K.V., Bychinskii V.A. Testing robustness of geochemical modeling with respect to uncertainty of input data // Abstracts of International Symposium "Computerized Modeling of Sedimentary Systems" (October 8-11, 1996, John-Brinckman-Gymnasium, Domplatz, Gustrow, Germany). Oral presentations. Topic F.– Gustrow, 1996.
10. Karpov I.K., Kravtsova R.G., Chudnenko K.V., **Artimenko M.V.** A physicochemical model for the volcanic hydrothermal ore-forming system of

- epithermal gold-silver deposits, Northeastern Russia // Journal of Geochemical Exploration.– 2000.– Vol. 69-70.– P. 323-325.
11. Karpov I.K., Zubkov V.S., Bychinski V.A., Kenney J.F., **Artimenko M.V.** The contribution of thermodynamic detonation reactions to seismicity // Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Seminar on Applied Thermodynamics, 19-22 June 1997, Universite de Metz, France.– Metz, 1997.