

## scripts python

## pour la construction de diagrammes de phase ou de prédominance avec arxim

### contents

introduction.....	1
développements en cours.....	1
mise en œuvre.....	2
diagrammes de prédominance en solution aqueuse.....	3
diagrammes de phase en température - pression.....	5
diagrammes de phase en potentiels d'espèces mobiles.....	6

### *introduction*

Arxim comprend des procédures pour le calcul de spéciation ou d'équilibre suivant une suite univariante de conditions prédéfinies (calculs de type SPCPATH ou EQUPTH), mais ne comprend pas de procédures pour étudier un système suivant plus d'une "dimension".

Arxim permet par exemple de calculer un diagramme de Sillen (activités des espèces en fonction du pH), mais ne permet pas de construire directement un diagramme sur un espace bivariant, tel que pH - redox. De même, on peut calculer l'évolution de la paragenèse métamorphique d'une composition globale donnée le long d'un chemin T-P, mais on ne peut pas faire varier indépendamment T et P en vue de construire un diagramme de phase.

Plutôt que d'étendre les fonctionnalités d'arxim par des procédures internes au code fortran, il a paru plus pratique de développer des programmes externes dans un langage de script, en l'occurrence python, plus facile à mettre en œuvre qu'un langage à compilation séparée comme fortran.

Les scripts python proposés ici ont été développés avec **python 2.7**. Les librairies non standard utilisées sont **numpy** et **matplotlib**.

### *développements en cours*

Les nouveaux développements ont donc porté surtout sur ces scripts python, mais Arxim a été aussi amendé pour faciliter les échanges avec un script externe: on a ajouté des procédures d'écriture "compacte" des résultats du calcul, pour simplifier l'accès du script externe aux résultats du calcul arxim. On a aussi remis en fonction la possibilité de renseigner le mode de calcul (SPC, EQU, ou GEM) en argument de la ligne de commande. Le lancement d'arxim par la fonction python `os.system` s'effectue ainsi avec trois arguments: le chemin du script arxim, le niveau de débogage, et le mode de calcul (SPC, GEM). Le niveau de débogage doit être 1, pour que les dialogues écran-clavier soient désactivés lors du run. Dans les scripts réalisés jusqu'ici, arxim est appelé seulement en mode de calcul ponctuel; il pourra être intéressant à terme d'intégrer aussi des calculs de type PATH, qui, pour diverses raisons, seraient a priori plus rapides.

Les scripts actuellement disponibles permettent de réaliser:

- des diagrammes binaires de type pH - Eh (ou pH - log(fO<sub>2</sub>)) en mode SPC (spéciation), représentant l'espèce la plus abondante, à T,P donnés et pour des quantités totales données d'un ou plusieurs éléments.
- des diagrammes de phase, calculés en mode GEM, qui "cartographie", pour des

quantités données de constituants inertes, les champs de stabilité des assemblages de phase, en fonction des activités de deux constituants mobiles ou dans un espace T,P.

Dans le premier cas, Arxim est appelé pour calculer la spéciation de la solution aqueuse et écrire la composition de la solution dans un fichier (*tmp\_spc\_mole.dat*), et le script lit ce fichier pour trouver l'espèce solutée la plus abondante. Dans les autres cas, Arxim est appelé pour calculer la composition du système à l'équilibre et l'écrire dans un fichier (*tmp\_gem.tab*) qui sera relu par le script.

Les fichiers temporaires (*tmp\_\**) peuvent également être relus par Arxim pour servir de données initiales au point de calcul suivant, ce qui doit (ou devrait) accélérer le calcul de spéciation.

Pour ces différents types de diagrammes, le schéma du script est similaire. On commence par un calcul point par point sur une grille (x,y) de résolution donnée, relativement large, qui donne une première image de la répartition des différents domaines (nature de l'espèce la plus abondante, en mode SPC, ou assemblage de phase, en GEM), et qui permet de localiser les couples de points (p1,p2) relevant de deux domaines distincts. Les limites des domaines sont ensuite précisées par dichotomies successives (suivant x pour les couples de même y, ou y pour les couples de même x). On peut faire ce raffinement séparément, après le calcul initial de tous les points de la grille, ou au fur et à mesure qu'on trouve un point dont un voisin direct déjà traité n'est pas du même domaine. La deuxième approche est a priori plus rapide quand arxim peut travailler en "warm restart", et c'est le cas en mode SPC (et en GEM en l'absence de mélanges susceptibles de démixion), mais les premiers tests ne montrent pas de différences significatives de temps de calcul. Le raffinement est effectué de la manière suivante: si le milieu du segment p1-p2 appartient au même domaine que p1, le calcul suivant se fera avec ce point milieu comme nouveau point p1; inversement, si le milieu de p1-p2 tombe dans le domaine de p2, il sera le nouveau point p2 à l'itération suivante. L'itération s'arrête quand la distance p1-p2 passe en dessous d'un seuil de tolérance donné par l'utilisateur.

Il peut arriver, quand la maille de la grille de calcul est plus large qu'un domaine, qu'entre les domaines 1 et 2 des points p1 et p2, un domaine 3 distinct à la fois de 1 et 2 soit en fait présent. On repart alors sur deux procédures de raffinement qui fournissent en général, au lieu d'un seul point de la frontière 1=2, deux points, l'un sur la frontière 1=3, l'autre sur 2=3. On ne peut exclure qu'on ne trouve encore un nouveau domaine lors de ces raffinements de deuxième degré, mais ce point n'est pour l'instant pas traité.

Les listes, gérées de manière dynamique en python, et les tuples (type de variable python pour gérer des collections d'objets hétérogènes) permettent de gérer assez simplement les limites entre les différents domaines. On commence par une liste globale à laquelle, chaque fois qu'on rencontre un nouveau point de changement de domaine, on ajoute un "tuple" qui contient les coordonnées du point et un code décrivant le changement de domaine. Il suffit ensuite de relire cette liste pour en extraire les listes correspondant aux différents changements de domaine répertoriés au fur et à mesure du balayage de la grille de départ.

### ***mise en œuvre***

Concernant le script arxim (fichier *.inn* décrivant le système, la base de données, etc), le principal aménagement par rapport au script utilisé pour un run arxim classique consiste à écrire dans un fichier à part ("fichier include") le bloc sur lequel le script python doit intervenir.

Ce bloc est généralement le bloc SYSTEM, car c'est lui qui permet de définir les contraintes de pH ou de redox, la pression, la température.

Par exemple, pour construire un diagramme pH - redox, le script de calcul de

spéciation standard, qui comprend au minimum les blocs suivants:

```
SYSTEM
  TDGC 25.
  FE MOLE FE+3 1E-3
  H      PK      H+ 2
  OX     PK      O2(G) 3
END
INCLUDE dtb/elements.dtb
INCLUDE dtb/logk_eq36_hkf.dtb
../..
```

est réécrit comme suit:

```
INCLUDE inn/a5a3_fe_ox.include
INCLUDE dtb/elements.dtb
INCLUDE dtb/logk_eq36_hkf.dtb
../..
```

le bloc SYSTEM étant écrit sur un fichier séparé:

```
!! file path: inn/a5a3_fe_ox.include
SYSTEM
  TDGC 25.
  FE MOLE FE+3 1E-3
  H PK H+ 2
  OX PK O2(G) 3
END
```

Par défaut, le nom du fichier (i.e. le chemin relatif au répertoire de travail du script python) est celui du script arxim maître dans lequel le suffixe *.inn* est remplacé par *.include*.

Pour la construction de diagrammes d'espèces dominantes en solution aqueuse (mode SPC), ainsi que pour les diagrammes de phase dans l'espace T,P, c'est le bloc SYSTEM que le script python modifie à chaque pas de calcul.

Pour la construction de diagrammes de phases en fonction des activités de deux constituants mobiles (équivalents à des "diagrammes en potentiels"), c'est un bloc SPECIES que l'on devra modifier.

### *diagrammes de prédominance en solution aqueuse*

| **script python:** test/script/arxim\_map\_dominant.py

Ce script est dédié à la construction d'un diagramme classique de prédominance des différentes espèces du fer en fonction du pH et de l'activité de l'oxygène.

Il fait appel au script arxim suivant:

**fichier inn/map1a\_fe\_ox.inn**

```
INCLUDE inn/map1a_fe_ox.include

INCLUDE dtb/elements.dtb
INCLUDE dtb/logk_eq36_hkf.dtb
SOLVENT
  MODEL DAV_1 !DH1 !
END
```

Le bloc include définit le système:

```
SYSTEM
  TDGC 25.
  FE MOLE FE+3 1E-3
  H PK H+ 13
  OX PK O2(G) 4
END
```

et les paramètres variables sont définis dans le script python:

```
lisX= ["H"]
lisY= ["OX"]
```

```
iKeyword= 0  
iValue= 3
```

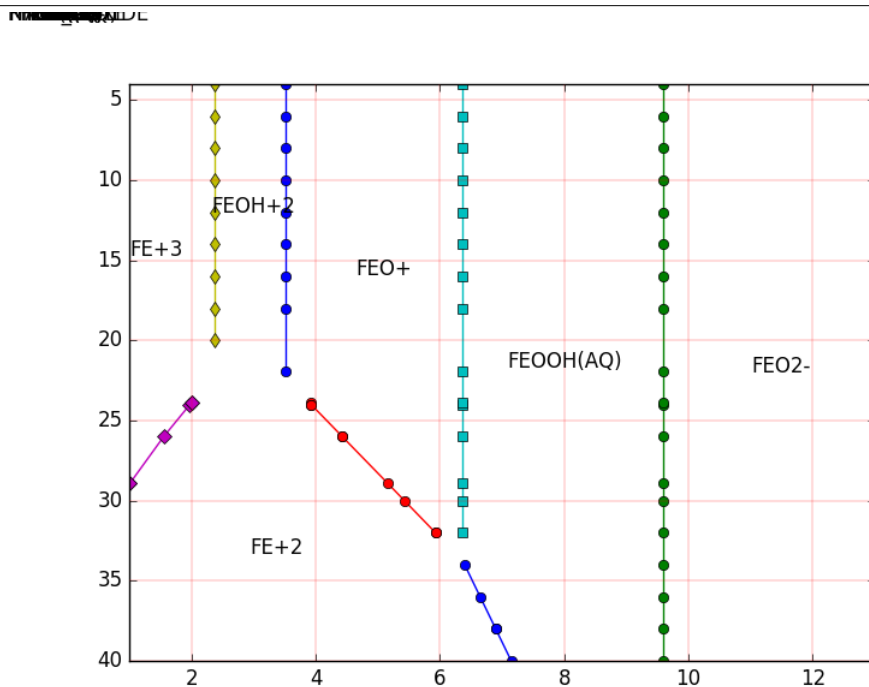
Ce qui signifie qu'on fera varier suivant x la ligne contenant le mot "H" en position 0 (en python, l'indexation des listes et autres tableaux commence à zéro), et en y la ligne contenant le mot "OX" en position 0 ... La ligne "FE" n'est pas modifiée: la quantité totale de Fer dans le système est de 1 millimole.

Les paramètres que l'utilisateur est susceptible de modifier sont pour l'essentiel dans le bloc dénoté "input file":

```
#-----input files  
fInn= "inn/map1a_fe_ox.inn"  
  
lisX= ["H"]  
lisY= ["OX"]  
  
Xmin,Xmax,Xdelta= 1., 13., 1.  
tol_x= 0.02  
  
Ymin,Ymax,Ydelta= 40., 4., 2.  
tol_y= 0.02  
#-----//input files
```

Le diagramme obtenu est disponible à l'adresse suivante:

[https://github.com/moutte/arxxim/blob/master/test/png/map1a\\_fe\\_ox.png](https://github.com/moutte/arxxim/blob/master/test/png/map1a_fe_ox.png)



On obtient bien la topologie générale de ce type de diagramme, avec des limites entre différents domaines de prédominance localisées avec une précision suffisante par la fonction de raffinement, mais il faudrait un traitement supplémentaire des extrémités de lignes pour avoir un diagramme complet.

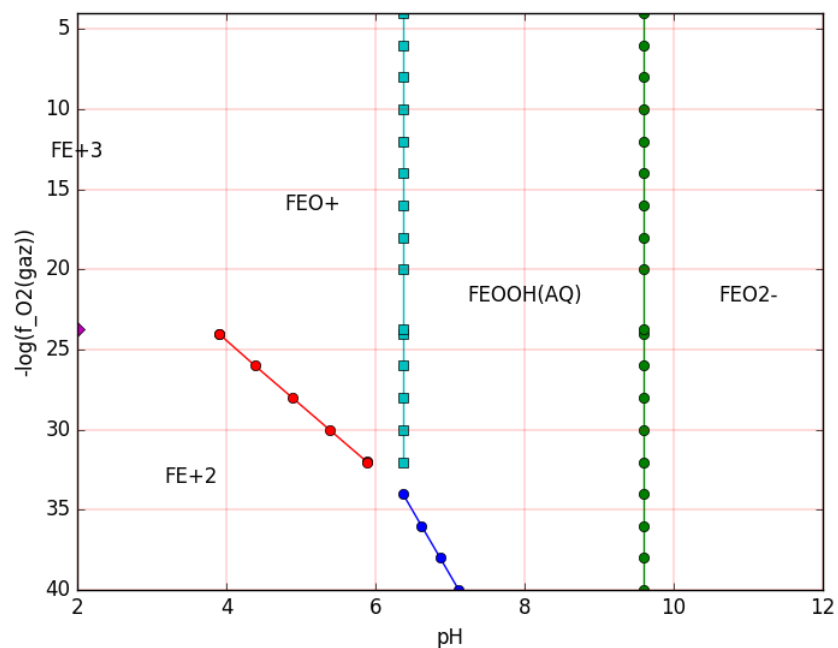
Un test avec une grille de départ plus large montre l'importance du choix de la maille de départ. Si, au lieu de

```
Xmin,Xmax,Xdelta= 1., 13., 1.
```

on choisit

```
Xmin,Xmax,Xdelta= 2., 12., 2.
```

on va manquer certains champs, et certaines limites ne sont pas repérées:



Les calculs arxim sont fait en mode SPC, donc en spéciation de la phase aqueuse, sans s'intéresser aux sursaturations éventuelles vis-à-vis de phases solides. Il est prévu, dans un deuxième temps, de travailler en mode EQU pour faire apparaître les domaines de précipités de phase solide.

## *diagrammes de phase en température - pression*

| **script python:** test/script/arxim\_map\_tp.py

Les principales différences par rapport au cas précédents concernent le mode de calcul arxim, qui est GEM et non SPC, et les indices utilisés pour ré-écrire le bloc SYSTEM en fonction des valeurs des paramètres TDGC et PBAR.

Le script python **arxim\_map\_tp.py** fait appel au script arxim suivant

**inn/map3a\_tp.inn:**

```
| INCLUDE dtb\elements.dtb
| INCLUDE dtb\hsvthr_thcalc_db55_min.tab
| INCLUDE inn/map3a_tp.include
```

qui fait appel au fichier include pour définir le système:

```
| SYSTEM.GEM
|   TDGC  900
|   PBAR  6500
|   SI02   Si02  1.0
|   AL203  AL203 1.0
| END
```

remarque: dans ce fichier SIO2 et AL2O3 sont les noms des constituants (on aurait pu écrire 'silice' et 'alumine') alors que SiO2 et Al2O3 décrivent les stoechiométries (et sont donc "case-sensitive").

Du fait des différences de format entre les blocs SYSTEM pour système aqueux et les blocs SYSTEM.GEM pour GEM, les valeurs des index sont différentes:

```
| iKeyword= 0
| iValue=   1
```

mais n'ont pas à être modifiées par l'utilisateur. De même, les instructions

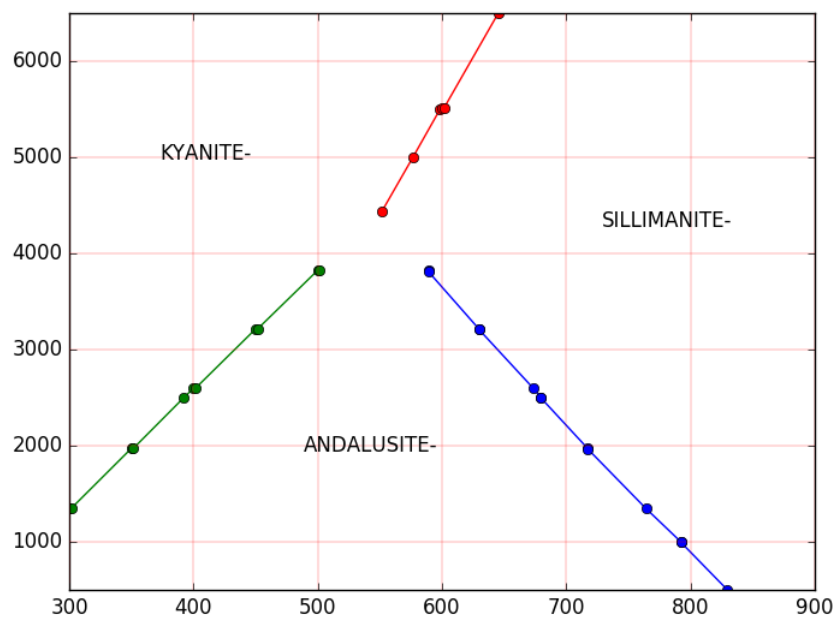
```
| lisX= ["TDGC"]
| lisY= ["PBAR"]
```

ne vont pas changer.

L'utilisateur devra seulement définir le domaine T,P à explorer, la dimension de la maille (Xdelta, Ydelta) et la précision de l'affinage (Xtol,Ytol):

```
| Xmin,Xmax,Xdelta,Xtol= 300., 900., 50., 5.
| Ymin,Ymax,Ydelta,Ytol= 500., 6500., 500., 10.
```

Le résultat (figure ci-dessous) montre qu'ici aussi on peut avoir besoin d'une procédure additionnelle de "prolongement des lignes", comme par exemple celle utilisée par C. de Capitani dans DOMINO.



## diagrammes de phase en potentiels d'espèces mobiles

Pour la construction de diagrammes de phases en fonction des activités de deux constituants mobiles (équivalents à des "diagrammes en potentiels"), on ne modifie pas le système, mais les données thermodynamiques, c'est à dire un bloc SPECIES. A la différence du bloc SYSTEM, qui n'est lu qu'une fois pour un calcul SPC, EQU ou GEM, les données thermodynamiques peuvent être réparties sur plusieurs blocs SPECIES. On peut donc mettre dans un bloc SPECIES spécifique les espèces dont les paramètres doivent être modifiés, les données constantes étant dans d'autres blocs SPECIES.

On fait appel en effet à la fonction arxim GEM, qui, à la différence de SPC ou EQU, ne prévoit pas la définition de constituants mobiles au niveau du bloc SYSTEM. Pour fixer l'activité d'un constituant à un niveau donné, on définit une phase fictive de même stœchiométrie et l'on met un excès de ce constituant dans le système. D'autre part, au lieu de modifier le bloc SYSTEM, ce sont les données thermodynamiques des constituants mobiles que l'on modifie.

Dans le cas test (fichiers *map2a\_activ.inn* et *map2b\_activ.inn*), qui concerne le système classique KSAOH ( $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ ), en présence de  $H_2O$  en excès, avec  $Al_2O_3$  inerte, et  $SiO_2$  et  $KOH$  mobiles, on a d'une part le système suivant, défini dans le script maître, et qui n'est pas modifié:

```
SYSTEM.GEM
  H2O    H2O    1000.
  KOH    KOH    1000.
  SiO2   SiO2   1000.
  AL     AL2O3  0.1
END
```

et d'autre part le bloc SPECIES suivant (fichier *include* appelé par le script arxim maître), qui va être modifié à chaque itération sur le potentiel de  $SiO_2$  ou sur celui de  $KOH$ :

```
SPECIES
  MIN FICTIVE  SiO2_BUFF  SI(1)O(2)    2700.  0.
  MIN FICTIVE  KOH_BUFF   K(1)O(1)H(1)  2700.  0.
END
```

Ce fichier *include* est modifié par le script python au niveau de la dernière valeur de la ligne `SIO2_BUFF` ou `KOH_BUFF`, qui donne le logK (décimal) de la réaction de formation de l'espèce (en l'occurrence une phase pure) en question.

Contrairement à ce qu'affirment certains inconditionnels de l'approche GEM (par exemple Kulik, qui gère le programme GEM-PSI de Karpov), celle ci ne demande pas nécessairement que l'on dispose des énergies libres de formation des espèces, elle peut aussi bien se pratiquer avec les bases en logK d'usage courant dans les approches LMA (law of mass action). Une base de logK de réaction entre espèces peut en effet toujours se transposer en une base d'énergies de formation (au facteur RT près) à partir d'un jeu d'espèces choisies comme primaires.

L'utilisation d'une base en logK a l'avantage, pour les diagrammes qui nous intéressent, de "grader" directement les axes des potentiels des constituants mobiles en logs d'activité. Par contre, si on part d'une base "HSV", on doit commencer par construire une base de logK adéquate avant de lancer le script de construction du diagramme.

Dans le cas test sur le système KSAOH, la base de données a été construite à partir de la base logK *llnl.dat* de Phreeqc 3.37 avec  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Al^{+3}$ ,  $SiO_2(aq)$  comme espèces primaires. En conséquence de quoi, si le logK de l'espèce fictive `KOH_BUFFER` est à une valeur X, l'équilibre du système avec la phase pure  $KOH$  impose la contrainte suivante sur les activités des espèces (les activités sont notées par des []):



$$\log[\text{KOH}] - \{ \log[\text{K}^+] + \log[\text{H}_2\text{O}] - \log[\text{H}^+] \} = X$$

c'est à dire,  $[\text{KOH}]$  et  $[\text{H}_2\text{O}]$  valant 1,

$$\log([\text{K}^+]/[\text{H}^+]) = -X$$

De même, le logK de l'espèce fictive  $\text{SiO}_2\_ \text{BUFFER}$  permet de contrôler l'activité de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  dans le système.

**script python:** test/script/arxim\_map\_activity.py

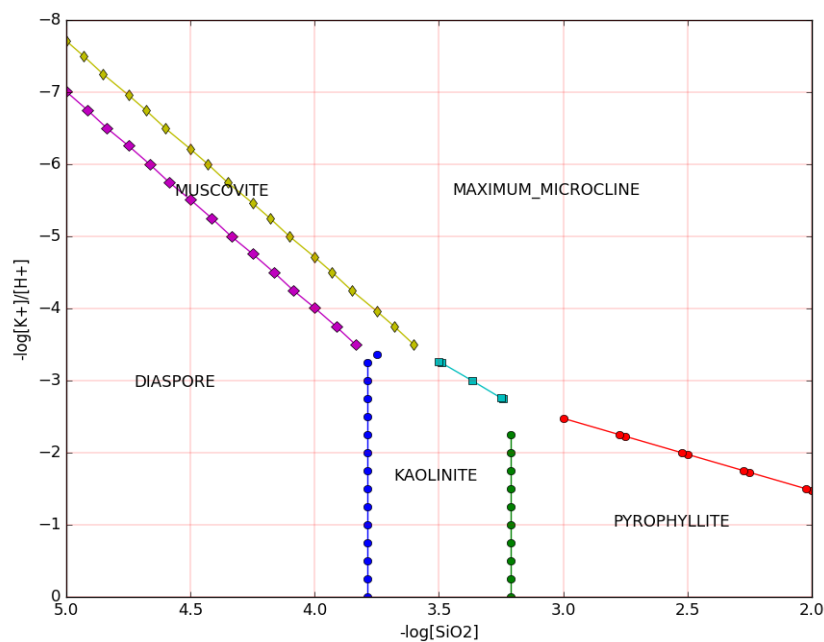
Ce script fait appel au script arxim *inn/map2b\_activ.inn*, qui contient la description du système, avec  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{SiO}_2$  en large excès par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

```
SYSTEM.GEM
  TDGC    25.
  H2O     H2O    1000.
  KOH     KOH    1000.
  SI02    SI02   1000.
  AL      AL2O3  0.1
END
```

```
INCLUDE inn\map2b_activ.include
```

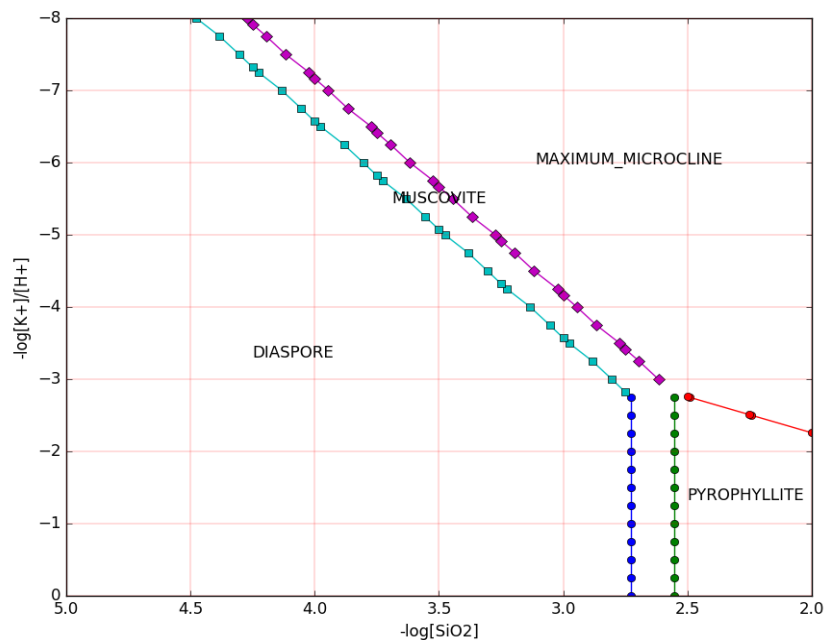
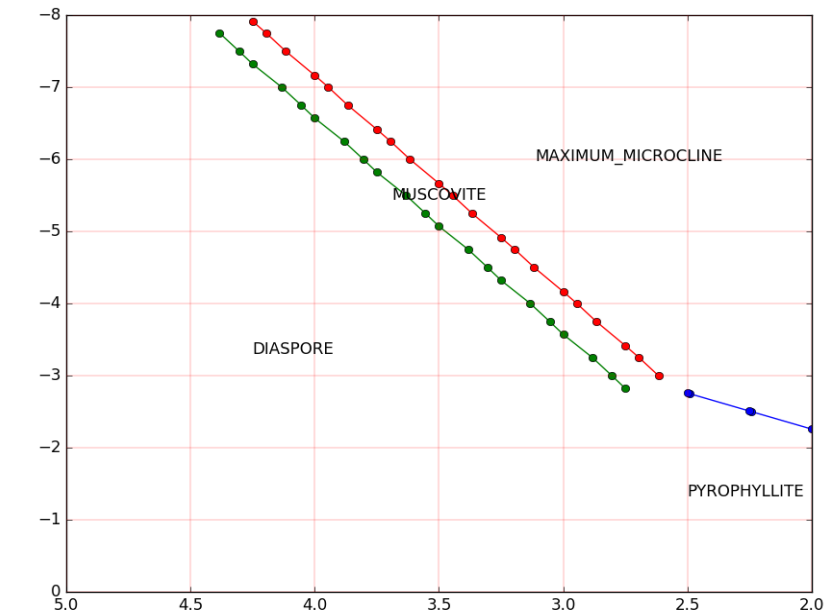
Il comprend aussi un bloc SPECIES de base de données fixes (non reproduite ici) et un appel au bloc de base de données variable *inn/map2b\_activ.include*.

Le résultat du calcul est en accord avec les diagrammes trouvés dans la littérature pour ce système très souvent représenté.

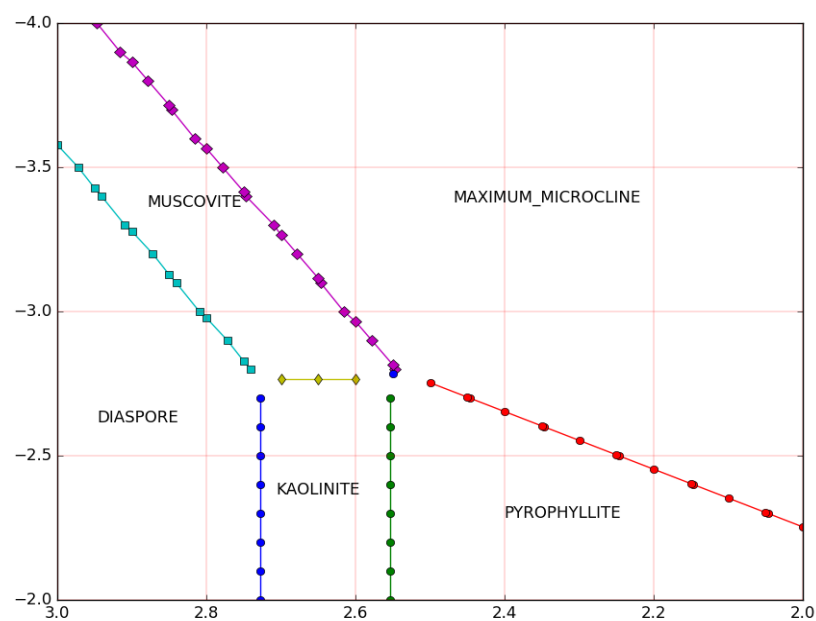


25°C, base lnl tirée de phreeqc-337

A 100°C (à modifier dans *inn/map2b\_activ.inn*), les champs de stabilité se déplacent, et celui de la kaolinite se réduit, le même script donne alors un diagramme incomplet quand on se contente d'un raffinement du premier ordre (figure du haut ci-dessous). Un raffinement du second ordre permet de retrouver le champ de la kaolinite (figure du bas), mais le nom du champ n'apparaît pas car ceux ci sont positionnés grâce au maillage initial (on calcule le centroïde des points du maillage qui appartiennent à un domaine donné).

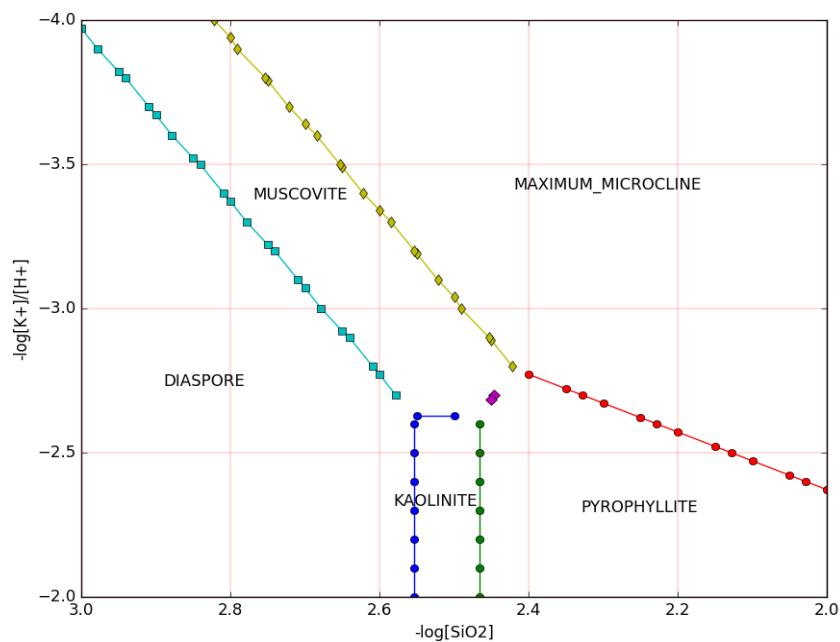


On peut "récupérer" le champ kaolinite dès le maillage initial en ajustant les valeurs de départ de Xmin, Xmax, etc:



à 100°C

A 120°C, le champ de la kaolinite se réduit encore et ne sépare plus complètement les champs de Muscovite et Pyrophyllite:



120°C

```
--
#-----y-loop
for y in Yser:
    include_modify(lisY,y) #-----modify the include file for y
#-----x-loop
for x in Xser:
    include_modify(lisX,x) #-----modify the include file for x
    OK= arxim_ok(sArximCommand) #-----execute arxim
    if OK:
        phase= arxim_result(fResult) #-----read arxim result
        if not phase in lis_phase:
            lis_phase.append(phase)
        tab_phase[iX,iY]= j
        tab_x[iX,iY]= x
        tab_y[iX,iY]= y
```