

Заключение. Выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия системы «вода – минеральный осадок – органическое вещество» при параметрах диагенеза. В ходе реакций в системе получены кероген и сопутствующие вещества (углеводороды, соединения азота).

Показано, что удаление $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{N}_2(\text{г})$ из реакционной смеси способствует протеканию реакции. Установлено, что водная фаза при образовании керогена изменяется незначительно. В общем виде, заметны эффект опреснения и изменение рН, Eh, увеличение содержания в воде растворенного CO_2 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-05-00266, в части термодинамического моделирования исследования выполнены при поддержке гранта РНФ, проект №15-17-00010.

Литература

1. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов // М.: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
2. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии // М.: Недра, 1970. 280 с.
3. Ермаков В.В. Химический элементный состав живого вещества // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2008. №3 (7). С. 19-35.
4. Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР // Л.: Недра, 1986. 239 с.
5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты // М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
6. Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. Термодинамическое моделирование систем «порода-вода» с целью оценки их способности к генерации углеводородов // Геохимия. 2015. №9, С. 842-854.
7. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти // М.: Мир, 1981. 504 с.
8. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса // М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
9. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. №8, С. 890-897.
10. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод // М.: Наука, 1972. 228 с.
11. Bitterli P. Aspects of the genesis of bituminous rocks sequences // Geologie on mijnbouw. 1963. №42. P. 183-201.
12. Helgeson H.C., Richard L., VcKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. Chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009 №73, P. 594-695.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНЫХ ПАКЕТОВ HYDROGEO И PHREEQC

О.Г. Токаренко, А.Н. Никитенков, Е.Ю. Пасечник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Аннотация. В работе изложены результаты сравнительного анализа значений индекса насыщения термальных вод Байкальской рифтовой зоны к ряду порообразующих минералов. Получены интересные, но в то же время спорные, результаты расчетов с применением современных программных продуктов HydroGeo и PHREEQC. В первом случае было выявлено равновесие некоторых терм к кварцу, арагониту, кальциту, доломиту, флюориту, тогда как во втором – в основном к силикатам (кварцу, халцедону, хризотилу, сепиолиту и др.) и так же к флюориту.

Abstract. The paper presents the results of the comparative analysis index values of saturation of the thermal waters of the Baikal rift zone to some rock-forming minerals. Interesting, but at the same time controversial, the results of calculations with the use of modern software products HydroGeo and PHREEQC. In the first case revealed a certain equilibrium therm to quartz, aragonite, calcite, dolomite, fluorite, whereas the second is mostly silicates (quartz, chalcedony chrysotile, sepiolite, etc.) and fluorite.

Оценка степени равновесия вод к минералам водовмещающих пород в настоящее время широко используется среди специалистов-гидрогеохимиков [1] для определения условий формирования химического состава [2], а также выявления гидрогеохимических механизмов в пластовых водах месторождений [4]. Ранее одним из авторов рассматривались предварительные результаты оценки равновесия терм Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) с рядом карбонатных минералов [7, 8]. Химический состав и особенности формирования терм БРЗ, рассмотренные в работах [6, 10], подтверждают уникальность терм как природного явления, вокруг которого до сих пор остается множество спорных вопросов. С помощью современных программ моделирования решаются множество из них, однако полученные результаты зачастую порождают новые. Придерживаясь общеизвестного высказывания американского математика Р.У. Хэмминга (1972) «Цель расчетов — понимание, а не числа», в данной работе будет проведен сравнительный анализ возможностей программных комплексов HydroGeo и PHREEQC при расчетах индекса насыщенности в термах к ряду минералов, а также сопоставление полученных результатов.

При проведении моделирования были использованы данные химического состава вод 55 термальных родников. Для выяснения степени насыщенности терм к отдельным минералам был использован индекс насыщения, который равен

$$si = \lg Q/K$$

где Q – квотант реакции; K – константа реакции. Положительные значения данного параметра указывают на насыщение водного раствора к конкретному минералу. Расчеты индексов проводились по известным методикам, разработанным на базе термодинамики гидрогеохимических процессов [2] с использованием программных продуктов HydroGeo (автор М.Б. Букаты, 2010) [3] и PHREEQC версия 2 (авторы D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, V.E.A. Post). Оба используемых программных комплекса являются современными средствами гидрогеохимического моделирования и имеют свои отличительные особенности (табл.1). Так, основной отличительной особенностью первого являются расширенные возможности при расчете водно-газовых равновесий и учет радиоактивного распада элементов.

При настройке гидрогеохимической модели учитывались следующие минералы: *кальцит, арагонит, доломит, ангидрит, флюорит, аморфный кварц, халцедон, хризотил, тальк, гипс, сепиолит, кристаллическая сера, лавсонит, монтмориллонит, ломонтит (цеолит) и др.* В расчетах учитывалась фактическая температура воды на выходе родника – от 40 до 80°C.

Результаты расчета индекса насыщения с применением ПК PHREEQC показали, что для всех рассмотренных родников подавляющее большинство минералов и веществ имеют индекс насыщения меньше нулевого значения. Таким образом, согласно расчетам, все рассматриваемые воды являются ненасыщенными к *ангидриту, арагониту, кальциту, доломиту, гипсу, сепиолиту, аморфному кварцу и кристаллической сере.*

Таблица 1

Функциональные возможности программных комплексов

	HydroGeo	PHREEQC
Ионообменная сорбция катионов	+	+
Радиоактивный распад	+	–
Расчет модели комплексообразования	+	+
Моделирование растворения-осаждения	+	+
Расчёт водно-газовых равновесий	Расширенный*	+

* вместо обычных термодинамических зависимостей используется система уравнений регрессии, полученная на основе эмпирических (экспериментальных) данных по растворимости газов в водных растворах.

Вместе с тем, воды всех родников насыщены к *кварцу* и почти все, за исключением родника Питателевского (мест.), к *халцедону*. Также воды многих родников (Бусанский, Точинский, Баунтовский, Могойский, Шуриндинский, Питателевский, Нилова Пустынь, Питателевский, Гаргинский, Давшинский, Енгорбойский, Котельниковский) являются насыщенными к *флюориту*, что объясняется повышенной концентрацией фтора в данных водах. Так, его содержание в этих родниках составляет $>16,5$ мг/дм³. Воды некоторых родников (Большереченский, Котельниковский и Солнечный) являются насыщенными к гидросиликату и силикатам магния: *хризотил*, *сепиолит*, *талък*. Основными факторами, определяющими достижение состояния насыщенности, в данном случае, являются показатель pH > 9, более высокие концентрация Mg²⁺ до 1,6 и SiO₂ до 105 мг/дм³.

Сопоставляя результаты расчёта термодинамических равновесий в программных комплексах, положительным индексом насыщенности к *кварцу* характеризуются воды всех родников (табл. 2). По остальным минералам наблюдается более сложная картина. Тем не менее, можно говорить о том, что общие закономерности в изменении индексов насыщенности минералов к водам родников, полученные в обеих программах, носят сходный характер. Так, например, коэффициент корреляции между индексами насыщенности для *доломита* составляет 0,8, для *кальцита* – 0,7.

Таблица 2

Расчетные величины индекса насыщенности терм к некоторым минералам*

Пакет / Минерал	Арагонит	Кальцит	Доломит	Флюорит	Ангидрит	Кварц
HydroGeo	$\frac{-5,5 - 2}{-2,1}$	$\frac{-2,1 - 2,2}{0,7}$	$\frac{-2,4 - 7}{1,8}$	$\frac{-6,3 - 0,4}{-2,7}$	$\frac{-10 - (-2,7)}{-7,2}$	$\frac{0,85 - 1,7}{1,43}$
PHREEQC	$\frac{-6,1 - (-1,1)}{-4,1}$	$\frac{-6,0 - (-0,9)}{-3,9}$	$\frac{-12 - (-1,6)}{-8,6}$	$\frac{-1,9 - 0,5}{-0,4}$	$\frac{-4,6 - (-0,7)}{-2,9}$	$\frac{0,2 - 1,3}{0,7}$

* числитель – минимальное и максимальное значение, знаменатель – среднее.

В целом видно, что по результатам расчета в ПК HydroGeo термы достигают насыщения к ряду карбонатных минералов, тогда как по результатам расчета в ПК PHREEQC, этого, наоборот, не происходит. В данном случае авторы склонны доверять результатам расчета именно ПК HydroGeo в виду того, что при верификации результатов расчета графическим методом подтверждается наличие равновесия терм к кальциту, доломиту, а также флюориту (рис.1).

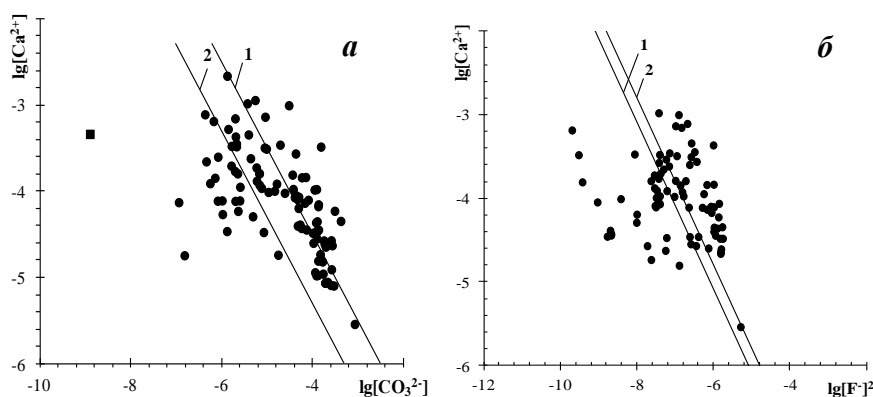


Рис. 1. Равновесие азотных терм с кальцитом (а) и флюоритом (б) для 25°C (1) и 100°C (2) [10]

Наблюдаемая разница в результатах моделирования обусловлена, в первую очередь, отличиями баз термодинамических данных, используемых в программах. Между тем, значимые корреляционные связи между соответствующими выборками индексов неравновесности говорят о том, что общие гидрогеохимические закономерности отражаются в программных продуктах схожим образом.

Пример различий данных можно привести на *кальците*, *доломите* и *флюорите*. Согласно Р.М. Гаррелсу и Ч.Л. Крайсту (1968) [5] стандартные свободные энергии Гиббса образования этих минералов при 25°C равны -269.78 , -520.5 и -277.7 ккал, соответственно, тогда как по данным Б.Н. Рыженко (2000) [2] уточненные энергии уже равны -269.90 , -516.74 и -281.94 ккал. Очевидно, что с применением тех и других энергий будет заметна и разница в результатах расчета констант реакции и индекса насыщения, а также масштабов вторичного минералообразования. В нашем случае расчет был проведен по данным Б.Н. Рыженко для 25 и 100°C, константы реакции образования этих минералов следующие: $\lg K_p \text{ CaCO}_3$ -8.5 и -9.3 ; $\lg K_p \text{ CaMg(CO}_3)_2$ -17.4 и -19.5 ; $\lg K_p \text{ CaF}_2$ -11.1 и -10.8 .

Исходя из приведенного выше, можно сделать вывод о том, что все заключения о реальных гидрогеохимических процессах, протекающих в водах термальных родников, требуют дополнительных исследований с привлечением современных методик анализа минералогического состава осаждаемых минералов, образуемых в результате взаимодействия в системе «вода-порода» [9].

Таким образом, можно отметить, что в обоих пакетах 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. При этом учет кинетики осуществляется на основе использования относительных скоростей реакций, оцениваемых по справочным значениям их удельных начальных скоростей.

Неоспоримым преимуществом программного пакета HydroGeo является обширнейшая база термодинамических данных, в которой представлены как результаты теоретических расчетов, так и натуральных замеров физико-химических констант, собранные из ряда современных баз данных (табл.3). За счет этого данный программный пакет позволяет осуществлять расчёты с отдельными выборками исходных данных в зависимости от конкретных решаемых задач.

Таблица 3

Состав баз термодинамических данных HydroGeo и PHREEQC

Пакет	База фазового состава веществ (газы, минералы)	База основных ионов (включая элементы разной валентности)
HydroGeo	919	97
PHREEQC	65	45

Также характерной отличительной чертой HydroGeo является встроенный модуль численного моделирования 1-3-х мерной геофильтрации и теплопереноса. В нём применена конечно-разностная форма дифференциального уравнения нестационарной фильтрации и теплопереноса. 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 [3]. Возможности PHREEQC в моделировании геомиграционных процессов существенно скромнее – пакет позволяет осуществлять моделирование лишь в одномерном пространстве, по лентам тока. Двух- и трехмерное моделирование в программе возможно только с использованием внешних программ, обеспечивающих расчёт гидродинамической части.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 14-05-31518.

Литература

1. Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. – М.: Наука, 2009. – 229 с.
2. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л., Зверев В.П., Букаты М.Б., Мироненко М.В., Чарыкова М.В., Чудаев О.В. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода т.1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005. – 244с.
3. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета, 2002. – №. 6. – т. 305. – С. 348–366.
4. Вишняк А.И., Четверкин И.А., Новиков В.П., Плотникова Р.И. Гидрогеологическая модель Шадринского месторождения углекислых минеральных вод как основа оценки его запасов // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 11. – 35–43.
5. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 400 с.
6. Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647–664.
7. Токаренко О.Г. Равновесие азотных термальных вод Байкальской рифтовой зоны с карбонатными минералами водовмещающих пород // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 569–573.
8. Токаренко О.Г., Зиппа Е.В. Равновесие щелочных гидротерм Байкальской рифтовой зоны к карбонатным минералам по результатам моделирования // Проблемы инженерной геологии, гидрогеологии и геоэкологии урбанизированных территорий: Сборник трудов Всероссийской конференции с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения профессора Г.М. Рогова, 2015. – Томск: Изд-во ТГАСУ. – С. 44–48.
9. Шварцев С.Л. Рудогенерирующие процессы в эволюционном развитии системы вода-порода // Геология рудных месторождений. – 1994. – №36. Т.3. – С.261–270.
10. Шварцев С.Л., Плюснин А.М., Замана Л.В., Токаренко О.Г. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как новая научная база выявления механизмов их формирования // Геохимия, 2015. – Т.53. – № 8 – С. 720–733.
11. Timoshenkova A.N., Pasechnik E.Yu., Tokarenko O.G. Equilibrium of Groundwater with Carbonate Minerals of the Water-Bearing Rocks under Anthropogenic Impact (by the example of Kishinev, Moldova) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2014. – V. 21. – P.012024.