

УДК 550.461

СИСТЕМА «ВОДА–ГРАНИТ»: ВРЕМЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПРЕСНЫХ ВОД

Рыженко Борис Николаевич¹,
ryzhenko@geokhi.ru

Сидкина Евгения Сергеевна¹,
SidkinaES@yandex.ru

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Россия, 119991, ГСП-1, ул. Косыгина, 19.

Актуальность работы обусловлена необходимостью оценки изменения химического состава вод в результате взаимодействия воды с горными породами. Следует рассматривать отдельно происхождение самой H_2O и растворенных в ней компонентов. В данном исследовании источником H_2O являются атмосферные осадки. Поскольку вода используется в тех или иных целях (хозяйственно-питьевое, техническое водоснабжение), она должна соответствовать установленным нормативам водопользования. Качество воды зависит от её свойств и химического состава. В свою очередь, химический состав полученной воды будет зависеть от состава породы, с которой она взаимодействует, времени воздействия, контакта с атмосферой.

Цель работы: определение времени формирования химического состава пресных вод (до 1 г/л) при взаимодействии атмосферной воды с гранитом и ионно-солевого состава полученной воды; оценка изменения гранита в результате его взаимодействия с водой.

Методы исследования: термодинамическое моделирование взаимодействия «вода–порода» с применением программного комплекса NCh (разработчик Ю.В. Шваров). Алгоритм программы основан на комбинированном использовании метода минимизации свободной энергии Гиббса системы и констант равновесия между компонентами системы.

Результаты. Показано, что в системе «вода–гранит» открытой по кислороду и углекислоте пресные воды формируются за период до 3000 тысяч лет. Химический состав полученной воды – гидрокарбонатно-натриевый. рН раствора в результате взаимодействия возрастает до 7,8. Eh снижается в от 0,79 до 0,62 В. Рост кальция в растворе ограничивается выпадением вторичных минералов: доломит и апатит.

Ключевые слова:

Гранит, система «вода–порода», термодинамическое моделирование, изменения гранита, минерализация воды.

Раскрытие механизмов эволюции системы «вода–порода» является ключевым аспектом в понимании процессов формирования химического состава и качества природных вод и развитии геотехнологий водопользования. Значительный вклад в решение этой проблемы внесли многие учёные, среди которых нельзя не отметить коллектив Сибирской гидрогеохимической школы и, особенно, её научного руководителя – С.Л. Шварцева. Именно С.Л. Шварцев первым обратил внимание на способность пород к реакции гидратации алюмосиликатных минералов, что приводит к «сгущению» подземных вод. В своей монографии «Гидрогеохимия зоны гипергенеза» (1998) С.Л. Шварцев [1] представил формирование последовательности минералов (рис. 1), которая соответствует снижению скорости водообмена (увеличению времени взаимодействия) в системе «вода – алюмосиликатные породы». Схема наглядно показывает непрерывность концентрирования химических элементов в растворе за счет растворения горных пород на определенном этапе эволюции системы, которая прерывается образованием новых минералов, концентрирующих определенную ассоциацию химических элементов. Одновременно возникла известная формулировка о равновесно-неравновесном состоянии системы «вода–порода» [1–4]. В настоящее время это направление успешно развивается в Томском политехническом университете [5–9].

Специалисты другой (московской) гидрогеохимической школы, к которой принадлежит один из докладчиков, равновесным компьютерным моделированием системы «вода–порода–газ» установили основные физико-химических факторы, определяющие состав образующегося водного раствора: (а) термодинамическая открытость–закрытость системы «вода–порода–газ» относительно CO_2 и O_2 ; (б) петрохимический тип пород, особенно формы нахождения летучих химических элементов в породах, (в) температура – давление существования системы [10, 11]. Эти исследования были возможны благодаря созданию эффективных программ расчета равновесного состояния системы «вода–порода–газ» [12, 13]. Показателем признания успехов российских специалистов в развитии этого нового научного направления является доклад С.Л. Шварцева на пленарном заседании 14 Международного Симпозиума «Water-Rock Interaction» (2013 г.) во Франции, посвященном 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского [14].

Следует отметить, что пионерами компьютерного моделирования геохимических процессов были сотрудники Института геохимии имени А.П. Виноградова (г. Иркутск) [15], в котором эти исследования проводились и в последующие годы [16, 17] так же, как и за рубежом [18, 19]. Стоит отметить программный комплекс NCh (разработчик Ю.В. Шваров, МГУ), основанный на методе мини-

мизации свободной энергии Гиббса. NCh позволяет выполнить моделирование взаимодействия системы «вода–порода» и таким образом спрогнозировать результирующий химический состав раствора, количественный состав равновесных ассоциаций твердых фаз при заданных условиях.

В зоне гипергенеза система «вода–порода–газ» открыта относительно атмосферных газов (O_2 и CO_2). Отражая интенсивность водообмена, величина отношения между массами взаимодействующих пород изменяется в значительных пределах (0,0001–0,1), что сказывается на химическом составе вод.

Две причины влияют на формирование минеральной ассоциации и состава вод: минеральный состав преобладающих пород земной коры и величины удельной скорости растворения этих минералов. Прямой учет скорости растворения минералов не предусмотрен при термодинамическом (равновесном) моделировании взаимодействия компонентов системы «вода–порода–газ». В большинстве работ по термодинамическому моделированию системы «вода–порода–газ» учитывают так называемую «степень протекания» реакции (со всей породой). Хотя надо бы учитывать «степень протекания» (скорость взаимодействия водного раствора) с *каждым* минералом породы. А при более тщательном подходе также стоит учитывать и скорости других реакций, протекающих в системе «вода–порода» (ионизация-комплексобразование, окисление-восстановление, сорбция-десорбция). Наиболее медленными в системе «вода–порода» являются процессы растворения твердых минералов, или сложные процессы, в которых растворение является одной из стадий. В условиях зоны гипергенеза в околонейтральных водах начальные скорости растворения минералов составляют величины порядка 10^{-17} – 10^{-9} моль/(см²·с). В кислых и щелочных растворах и с ростом температуры скорости увеличиваются (рис. 2). Скорость растворения твердого вещества зависит от его природы, состава раствора, пропорциональна разности химических потенциалов компонентов системы в твердой фазе и растворе.

Нами предпринята попытка расширить возможности метода равновесного термодинамического моделирования [20] в следующей форме. Химический состав гранита (табл. 1) был пересчитан на минеральный: (а) как равновесный и (б) как соответствующий ассоциации минералов гранитов (выполнено Е.В. Шарковым). Как видно из табл. 1, содержание основных породообразующих минералов, рассчитанное по методике (а) и (б), практически совпадает.

Трудности возникают при оценке минераловоспителей летучих элементов и форм, в которых летучие элементы находятся в этих минералах. Например, в работе [21] для хлора принят NaCl в полевых шпатах (приблизительно поровну в форме газовой-жидких включений и атомов, находящихся в решетке). Для фтора известны минеральные фор-

мы: F-апатит, флюорит и слоистые силикаты. Для серы можно допустить минеральную форму FeS_2 , для углерода – карбонатную.

Масса M_i каждого минерала (i) в 100 кг породы пересчитана на объем V_i , который занимает этот минерал (число молей минерала i умножалось на мольный объем минерала i). В виде формы минерала выбрана сфера, как простейший вариант. Из объема определена площадь поверхности S_i шара, занимающего объем V_i ; $S_i = 2,418V_i^{2/3}$. Необходимо обратить внимание, что площадь поверхности шара уменьшается в степени $2/3$ принятого объема. Иными словами, если рассматривать порцию породы 100 г (в 1000 раз меньше), то сфера такой порции породы обладает в 100 раз меньшей поверхностью.

Для каждого минерала в литературе выбрана экспериментальная удельная скорость растворения при нейтральной величине pH (табл. 2) [22–24].

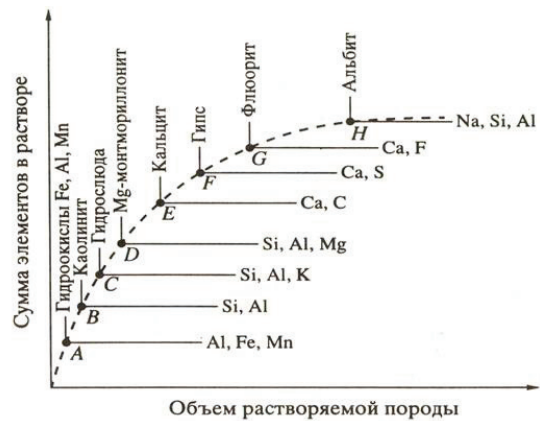


Рис. 1. Схема соотношения химических элементов, накапливаемых в растворе и концентрируемых твердой фазой. А–Н – точки, отражающие начало образования вторичной фазы и перехода системы в иное стационарное состояние [1]

Fig. 1. Scheme of ratio of chemical elements accumulated in aqueous solution and in solids. A–H are the points corresponding to formation of the secondary minerals and the system transition into the following stationary state

Зависимость скорости растворения r минеральных фаз от pH и состава раствора в настоящее время принято описывать эмпирическим уравнением вида [23]:

$$r = k_1 \cdot a_{H^+}^n + k_2 \cdot a_{H_2O}^n + k_3 \cdot a_{OH^-}^n + k_4 \cdot a_L^n,$$

где k , n – эмпирические константы, определяемые аппроксимацией экспериментальных данных при заданной температуре и составе водного раствора (pH, концентрации растворенных частиц i). Зависимости скорости растворения многих минералов от pH и температуры посвящена обзорная работа В.А. Алексеева [24] и его последующие публикации (рис. 2).

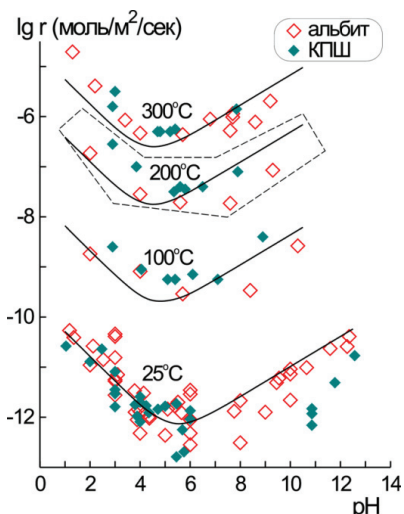


Рис. 2. Скорость растворения полевых шпатов как функция температуры и pH

Fig. 2. Solubility rate of feldspar versus pH at 25, 100, 200, 300 °C

Умножением удельной скорости растворения каждого минерала в каждой породе на площадь его поверхности была установлена масса вещества, которое отступает в водную фазу системы «вода–порода» от каждого минерала за единицу времени. Полученные характеристики включены в файл баланса масс, который используется далее для определения равновесного состава системы «гранит–вода».

Таблица 1. Химический [10] и минеральный состав гранита, принятый при моделировании (моли/100 кг породы): а) расчет по термодинамическому равновесию; б) расчет с учетом минеральной ассоциации гранитных пород (Е.В. Шарков)

Table 1. Chemical [10] and assumed mineral compositions (mole/100 kg of rock): a) computer simulation, b) mineralogical study (E.V. Sharkov)

Компоненты Components	Масс. % (wt. %)	Минералы Minerals	a/a	б/б
SiO ₂	71,57	SiO ₂ (Кварц/Quartz)	548,0	524,3
TiO ₂	0,35	KAlSi ₃ O ₈ (КПШ/Potassium feldspar)	90,24	90,9
Al ₂ O ₃	14,75	NaAlSi ₃ O ₈ (Альбит/Albite)	100,6	101,4
Fe ₂ O ₃	0,76	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Анортит/Anorthite)	30,98	31,1
FeO	1,50	MgSiO ₃ (Пироксен/Pyroxene)	–	24,0
MnO	0,70	FeSiO ₃ (Пироксен/Pyroxene)	–	12,8
MgO	0,96	Fe ₃ O ₄ (Магнетит/Magnetite)	3,17	4,85
CaO	1,89	MgSiO ₄ (Форстерит/Fortsterite)	8,23	–
Na ₂ O	3,12	FeTiO ₃ (Сфен/Sphene)	–	4,50
K ₂ O	4,25	TiO ₂ (Рутил/Rutile)	4,38	–
H ₂ O	0,73	Ca (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl) (Апатит/Apatite)	0,54	0,54
P ₂ O ₅	0,12	FeS ₂ (Пирит/Pyrite)	0,20	0,20
F	0,08	CaF ₂ (Флюорит/Fluorite)	2,05	2,05
Cl	0,024	NaCl (Галит/Halite)	0,68	0,68
S	0,04	–	–	–
C	0,03	–	–	–

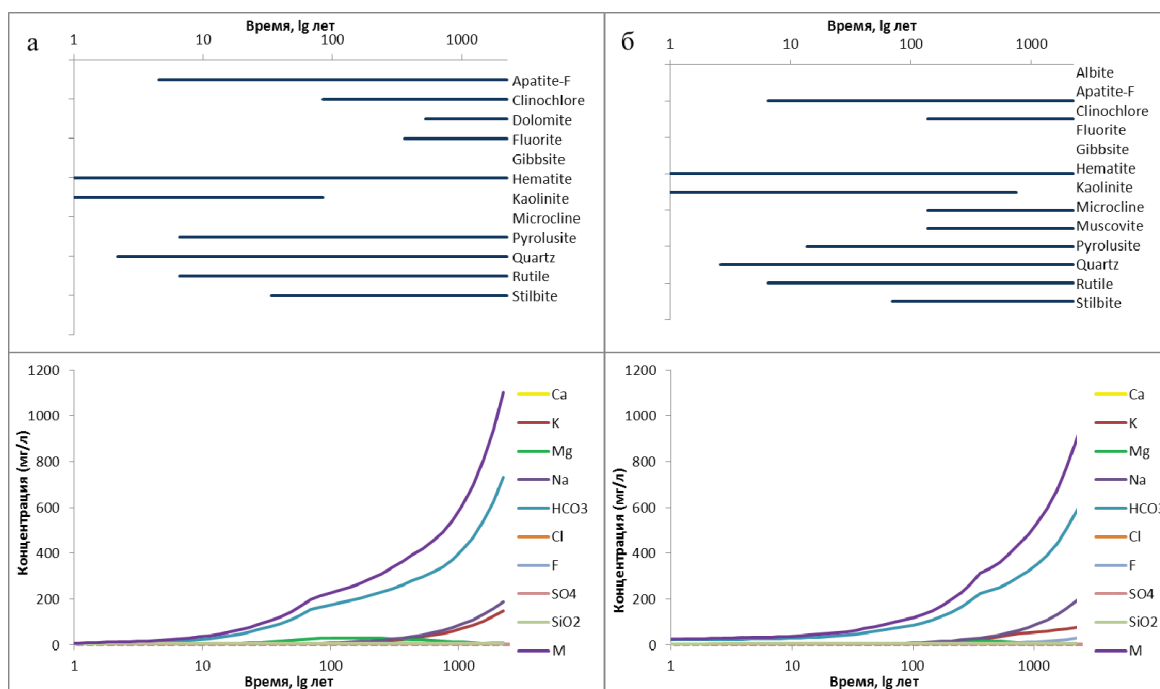


Рис. 3. Минеральные ассоциации и состав водной фазы, полученный при моделировании взаимодействия системы «вода–гранит»: а) расчет по термодинамическому равновесию; б) расчет с учетом минеральной ассоциации гранитных пород

Fig. 3. Mineral associations and aqueous phase composition resulting from computer simulation of «water–granite» system: a) computer simulation, b) mineralogical study (Sharkov E.V.)

Таблица 2. Скорости растворения минералов

Table 2. Minerals dissolution rates

Минерал Mineral	Формула минерала Formula	lgr , экв/(см ² ·с)	pH	Наклон в кислой области pH Slope in the acidic pH range	Наклон в щелочной области pH Slope in the alkaline pH range
Гипс/Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-6,0	3-10	-	-
Кальцит/Calcite	CaCO ₃	-9,6	6-10	-	-
Доломит/Dolomite	CaMg (CO ₃) ₂	-12,6	6-10	-	-
Апатит/Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH,Cl	-13,0	-	0,7	-
Лейцит/Leusite	K[AlSi ₂ O ₆]	-13,2	-	-	0,2
Al-пироксен/Al-pxroxene	K,LiAlSi ₂ O ₆ -(Na,Ca,Fe)AlSi ₂ O ₆	-13,3	5-7	0,5-0,7	0,2
Волластонит/Wollastonite	(Ca,Mg) ₂ [Si ₂ O ₆]	-13,3	7-9	0,6	-
Нефелин/Nepheline	(Na,K)[AlSiO ₄]	-13,4	5-7	1,0	0,1
Роговая обманка/Hornblende	(Na,Ca,Mg,Al)[Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	-14,2	5-10	0,6	-
Диопсид/Diopside	(Ca,Mg,Fe,Al) ₂ [Si ₂ O ₆]	-14,3	6	0,7	-
Глаукофан/Glaucophane	(Na,Ca,Mg,Fe,Al)[Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	-14,5	7	0,7	-
Тремолит/Tremolite	(Ca,Mg,Fe)[Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	-14,6	3-9	0,7	-
Гранат/Garnet	(Ca,Mg,Fe,Al) ₃ [SiO ₄] ₃	-15,0	5-8	1,0	0,3
Кордиерит/Cordierite	Al ₃ (Mg,Fe) ₂ [AlSi ₅ O ₁₈]	-15,2	5-8	1,0	-
Энстатит/Enstatite	(Mg,Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	-15,3	6-8	0,7	0,4
Гиббсит/Gibbsite	Al (OH) ₃	-15,5	3	1,0	-
Хлорит/Chlorite	(Mg,Fe) ₂ Al [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₈	-15,5	5	0,7	-
Дистен/Disthene	Al ₂ SiO ₅	-15,6	5-7	1,0	-
Анортит и кварц/Anorthite and quartz	Ca [Al ₂ Si ₂ O ₈] и SiO ₂	-15,6	5-9	1,0	0,4
Бронзит/Bronzite	(Mg,Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	-15,7	6	0,5	-
Альбит/Albite	Na[AlSi ₃ O ₈]-K [AlSi ₃ O ₈]	-15,8	5-8	0,5	0,4
Эпидот/Epidote	(Ca,Fe,Al) ₃ [Si ₃ O ₁₁] OH	-16,0	5-9	0,5	0,4
Ставролит/Staurokite	(Al,Fe) ₇ [Si ₄ O ₂₂](OH) ₂	-16,2	5-6	1,0	0,4
Авгит/Augite	(Na,Mg,Fe,Al)[(Al,Si) ₂ O ₆]	-16,2	-	-	-
Биотит/Biotite	(K,Na)(Mg,Fe)[AlSi ₃ O ₁₀](OH,F) ₂	-16,3	6	0,8	-
Сerpентин/Serpentine	Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	-16,4	7	-	-
Каолинит/Kaolinite	Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄	-16,5	6-7	0,7	-
Иллит/Illite	(K,Mg)Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	-16,5	7	0,8	-
Обсидиан/Obsidian	SiO ₂ и Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	-16,5	-	-	0,2
Оливин/Olivine	(Mg,Fe)[SiO ₄]	-16,8	7	1,0	0,5
Мусковит/Muskovite	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	-17,2	7	1,0	0,5

Было рассмотрено равновесное состояние двух систем «вода–гранит», открытых по CO₂ и O₂, с (а) и (б) стартовыми наборами минералов (табл. 1). На рис. 3 а, б показано изменение состава водной фазы и равновесной минеральной ассоциации при изменении времени взаимодействия воды и гранитной породы (при 25 °С).

При расчете (а) вода в конечной точке моделирования является гидрокарбонатной натриево-кальциевой с высоким содержанием фтора до 10 мг/л. Как известно, оптимальное содержание фтора в питьевой воде колеблется в пределах 0,7–1,2 мг/л (допустимо до 1,5 мг/л). В расчете (б) получена гидрокарбонатная натриевая вода с еще более высоким содержанием фтора. Причиной этому является отсутствие флюорита во вторичных минеральных фазах, соответственно фтор накапливается быстрее. Повышенное содержание фтора в питьевых водах является недопустимым, и такая вода должна обязательно проходить процедуру дефто-

рирования, поскольку употребление воды в питьевых целях ведет к заболеванию населения (кариес, флюороз, остеосклероз, нарушение функций щитовидной железы, сердечно-сосудистой системы, нарушение развития костей у детей).

В зависимости от исходного минерального состава есть различия в равновесных минеральных ассоциациях: вместо альбита и мусковита, типичных для гранитоидов, появляется доломит. Как отмечалось выше, существуют трудности определения форм существования летучих в горной породе.

В настоящей работе мы ограничились моделированием накопления химических элементов в водном растворе с pH=5–8, чтобы пренебречь увеличением скоростей взаимодействия минералов гранита при меньших и больших pH (рис. 2), но все-таки достигли верхней границы минерализации пресных вод.

Принципиальный шаг, учитывающий влияние pH на константы скорости, а также изменение пло-

шади минеральных фаз при реакции, реализован [25, 26] на примере выветривания гавайских базальтов. Очевидно, что такие алгоритмы сложны, но позволяют рассматривать кинетику взаимодействия вода–порода в более широких пределах составов.

Заключение

Выполнено моделирование в системе «вода–гранит», открытой по кислороду и углекисло-

те. Показано, что химический состав пресной воды (минерализация на последнем шаге моделирования 1 г/л) в изучаемой системе формируется за период до 3 тысяч лет. При этом полученная вода является гидрокарбонатной натриевой с высоким содержанием фтора. pH раствора в результате взаимодействия возрастает до 7,8. Eh снижается в от 0,79 до 0,62 В. Рост кальция в растворе ограничивается выпадением вторичных минералов: доломит (а) и апатит (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1988. – 366 с.
2. Shvartsev S.L. The internal evolution of the water-rock geological system // Herald of the Russian academy of sciences. – 2012. – № 2 (82). – P. 134–142.
3. Shvartsev S.L. Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone // Geochemistry international. – 2000. – № 13 (38). – P. 260–276.
4. Шварцев С.Л. Механизмы преобразования базальтов подземными водами в граниты // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием. – Владивосток, 2015. – С. 53–59.
5. Domrocheva E., Lepokurova O. Ground water regimes containing country rock minerals in Southern Kuzbass (case study: Narysk-Ostashkin) // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 15 April 2016. – V. 33. – Iss. – Article number 012003. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/33/1/012003> (дата обращения: 15.08.2016).
6. Химический и микробиологический состав подземных вод децентрализованного водоснабжения южных и центральных районов Томской области / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова, С.Л. Шварцев, Ю.В. Колубаева, Н.Г. Наливайко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 29–41.
7. Timoshenkova A.N., Moraru C.Ye., Pasechnik Ye.Yu., Tokarenko O.G., Butoshina V.A. Ground and Intermediate Water Equilibrium with Water-Bearing Rock Minerals (Moldova) under Anthropogenic Impact // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 15 April 2016. – V. 33. – Iss. 1. – Article number 012025. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/33/1/012025>. (дата обращения: 15.08.2016)
8. Гусева Н.В., Отакулова Ю.А. Геохимия подземных вод Приташкентского артезианского бассейна (Республика Узбекистан) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 325. – № 1. – С. 127–136.
9. Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of western Mongolia / S.L. Shvartsev, M.N. Kolpakova, V.P. Isupov, A.G. Vladimirov, S. Ariunbileg // Geochemistry International. – 2014. – № 5 (52). – P. 388–403.
10. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: ЦЕНТЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
11. Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. Chemical composition of natural waters and brines as a result of hydrogeochemical processes in water–rock–gas systems // Geochemistry international. – 2013. – № 13 (50). – P. 1101–1150.
12. Shvarov Yu.V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes // Geochemistry international. – 1999. – № 6 (37). – P. 571–576.
13. Shvarov Yu.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows // Geochemistry international. – 2008. – № 8 (46). – P. 834–839.
14. Chudaev O., Shvartsev S., Ryzhenko B. VI Vernadsky and main research avenues in modern hydrogeochemistry // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – V. 7 – P. 163–166.
15. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в геохимии и петрологии. – Иркутск: Изд-во СО АН СССР, 1971. – 385 с.
16. Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V. Modeling of the formation of thermal waters enriched in nitrogen gas // Proceedings of the 12th International Symposium on Water–Rock Interaction. – Guanajuato, Mexico, 2010. – P. 793–796.
17. Galimov E.M. Physicochemical computer simulation of hydrogeochemical and hydrothermal processes in Russia // Geochemistry international. – 2012. – № 13 (50). – P. 1045–1047.
18. Perez I.J., Heidemann R.A. SPCALC: A new multiphase geochemical speciation software // Proceedings of the 12th International Symposium on Water–Rock Interaction. – Guanajuato, Mexico, 2010. – P. 805–808.
19. Brusky I., Sembera J., Paces T. Modeling of long-term water rock interaction in the Bohemian Cretaceous Basin // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – V. 7 – P. 782–785.
20. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
21. Fuge R. Water soluble chlorine in granite rocks // Chem. Geology. – 1979. – V. 25. – № 1/2. – P. 169–174.
22. Svedrup H.U. The kinetic of base cation release due to chemical weathering. – Lund: Lund University Press, 1990. – 246 p.
23. Lasaga A.C. Chemical kinetics of water-rock interaction // J. Geophys. Res. – 1984. – V. 89. – № 6. – P. 4009–4023.
24. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 т. Т. 1: Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / под ред. С.Л. Шварцева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
25. Мироненко М.В., Золотов М.Ю. Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода–порода // Геохимия. – 2012. – № 1. – С. 3–9.
26. Мироненко М.В., Черкасова Е.В. Кинетико-термодинамическая модель формирования латеритной коры выветривания по гавайским базальтовым туфам. Верификация модели // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием. – Владивосток, 2015. – С. 155–158.

Поступила 28.03.2017 г.

Информация об авторах

Рыженко Б.Н., доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

UDC 550.461

«WATER–GRANITE» SYSTEM: TIME OF FORMATION OF FRESHWATER COMPOSITION

Boris N. Ryzhenko¹,
ryzhenko@geokhi.ru

Evgeniya S. Sidkina¹,
SidkinaES@yandex.ru

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, 19, Kosygin street, Moscow, 119991, Russia.

The relevance of the research is caused by the necessity to evaluate the changes in groundwater chemical composition due to water–rock interaction. Usually the source of water, the H₂O molecules namely, and the source of dissolved components are considered separately. In the study the atmosphere precipitates is the source of H₂O. As water is used for different purposes (potable water supply, industrial water supply), it must correspond to the specified water use standards. Water quality depends on its quality and composition. Water chemical composition depends, on its turn, on the structure of rock at interaction, interaction time and contact with atmosphere.

The main aim of the study is to determine granite alteration and age of potable water chemical composition formation due to granite – meteoritic water interaction.

Methods of research: thermodynamic simulation of water–rock interaction using HCh code developed by Yu.V. Shvarov. The equilibrium state algorithm is based on Gibbs free energy minimization and on chemical reactions system solution.

The results. It is shown that in the «water–granite» system, open in respect to O₂ and CO₂, the Na–HCO₃ composition of potable water forms during 3000 years. The aqueous solution pH value, which resulted from water–rock interaction, increases up to 7,8 but aqueous solution Eh value decreases from 0,79 to 0,62 V. The aqueous calcium concentration is limited by secondary minerals formation and deposition: dolomite and apatite.

Key words:

Granite, «water–rock» system, thermodynamic simulation, granite alteration, water salinity.

REFERENCES

- Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1988. 366 p.
- Shvartsev S.L. The internal evolution of the water–rock geological system. *Herald of the Russian academy of sciences*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 134–142. In Rus.
- Shvartsev S.L. Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone. *Geochemistry international*, 2000, vol. 38, no. 13, pp. 260–276. In Rus.
- Shvartsev S.L. Mechanisms for groundwater transformation of basalt in granite. Proceedings of the Second Russian Scientific Conference with international participation. Vladivostok, 2015. pp. 155–158.
- Domrocheva E., Lepokurova O. Ground water regimes containing country rock minerals in Southern Kuzbass (case study: Narysk-Ostashkin). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 33, Iss. 1, Article number 012003. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/33/1/012003> (accessed 15 August 2016).
- Lepokurova O., Ivanova I., Shvartsev S., Kolubaeva Y., Nalivayko N. Chemical and microbiological composition of groundwaters of decentralized water supply of southern and central districts of Tomsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 5, pp. 29–41. In Rus.
- Timoshenkova A.N., Moraru C.Ye., Pasechnik Ye.Yu., Tokarenko O.G., Butoshina V.A. Ground and Intermediate Water Equilibrium with Water-Bearing Rock Minerals (Moldova) under Anthropogenic Impact. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 33, Iss. 1, Article number 012025. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/33/1/012025> (accessed 15 August 2016).
- Guseva N.V., Otakulova Yu.A. Geochemistry of groundwater in Tashkent artesian basin (Republic of Uzbekistan). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. The Planet resources*, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 127–136. In Rus.
- Shvartsev S.L., Kolpakova M.N., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Ariunbileg S. Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of western Mongolia. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 388–403.
- Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 672 p.
- Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. Chemical composition of natural waters and brines as a result of hydrogeochemical processes in water–rock–gas systems *Geochemistry international*, 2013, vol. 50, no. 13, pp. 1101–1150.
- Shvarov Yu.V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes. *Geochemistry international*, 1999, vol. 37, no. 6, pp. 571–576.
- Shvarov Yu.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochemistry international*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834–839.
- Chudaev O., Shvartsev S., Ryzhenko B. VI Vernadsky and main research avenues in modern hydrogeochemistry. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, vol. 7, pp. 163–166.
- Karpov I., Kiselev A., Letnikov F. *Khimicheskaya termodinamika v khimii i petrologii* [Chemical thermodynamics in geochemistry and petrology]. Irkutsk, SB AS USSR Press, 1971. 385 p.
- Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V. Modeling of the formation of thermal waters enriched in nitrogen gas. *Proceedings of the 12th International Symposium on Water–Rock Interaction*. Guanajuato, Mexico, 2010. pp. 793–796.
- Galimov E.M. Physicochemical computer simulation of hydrogeochemical and hydrothermal processes in Russia. *Geochemistry international*, 2012, vol. 50, no. 13, pp. 1045–1047.
- Perez I.J., Heidemann R.A. SPCALC: a new multiphase geochemical speciation software. *Proceedings of the 12th International Symposium on Water–Rock Interaction*. Guanajuato, Mexico, 2010. pp. 805–808.

19. Brusky I., Sembera J., Paces T. Modeling of long-term water rock interaction in the Bohemian Cretaceous Basin *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, vol. 7, pp. 782–785.
20. Borisov M.V., Shvarov Yu.V. *Termodinamika geokhimicheskikh protsessov* [Thermodynamics of geochemical processes]. Moscow, MSU Press, 1992. 256 p.
21. Fuge R. Water soluble chlorine in granite rocks. *Chem. Geology*, 1979, vol. 25, no. 1/2, pp. 169–174.
22. Svedrup H.U. *The kinetic of base cation release due to chemical weathering*. Lund, Lund University Press, 1990. 246 p.
23. Lasaga A.C. Chemical kinetics of water-rock interaction. *J. Geophys. Res.*, 1984, vol. 89, no. 6, pp. 4009–4023.
24. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda-poroda. T. 1. Sistema voda-poroda v zemnoy kore: vzaimodeystvie, kinetika, ravnovesie, modelirovanie* [Geological Evolution and Self Organization of the Water–Rock System. Vol. 1. Water–Rock System in the Earth's Crust: Interaction, Kinetics, and Modeling]. Ed. by S.L. Shvartsev. Novosibirsk, SB RAS Press, 2005. 244 p.
25. Mironenko M.V., Zolotov M.Yu. Ravnovesno-kineticheskaya model vzaimodeystvy voda-poroda [Equilibrium-kinetic model of water-rock interaction. *Geochemistry international*, 2012, vol. 50, no. 1, pp. 1–7.
26. Mironenko M.V., Cherkasova E.V. Kinetiko-termodinamicheskaya model formirovaniya lateritnoy kory vyvetrivaniya po gavay-skim bazaltovym tufam. Verifikatsiya modeli [Kinetic-thermodynamic model of lateritic weathering crust on the Hawaiian basalt tuffs. Verification of the model]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi prodami. Materialy vtoroy vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Proceedings of the Second Russian Scientific Conference with international participation. Geological evolution of water–rock interaction]. Vladivostok, 2015. pp. 155–158.

Received: 28 March 2017.

Information about the authors

Boris N. Ryzhenko, Dr. Sc., chief researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences.

Evgeniya S. Sidkina, Cand. Sc., senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences.