

УДК 551.48

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД С ВОДОЙ

А.А.ШЕБЕСТА

Одним из важнейших факторов формирования химического состава подземных вод является высокая температура, влияние которой сказывается на интенсивности растворения и гидролиза минералов, и катионном обмене.

Изучение взаимодействия воды с карбонатными породами проводилось автоклавным методом. Измельченные образцы пород (до частиц размером 0,2-1,0 мм) подвергали многократной обработке бидистиллированной водой при температуре 150 °C и давлении насыщенного пара. Образцы пород подвергались также обработке водой при температуре 20 °C, что позволило судить о степени влияния повышения температуры на гидрогеохимические процессы.

Образцы палеозойских пород (известняк и доломит), использованные для проведения опытов, отобраны с глубины 1070 и 760 м из скважин, пробуренных на северо-западном крыле Солигаличско-Сухонского мегавала (северная часть Московского артезианского бассейна). По результатам минералогического анализа известняк содержит 94 % кальцита и 3 % доломита, доломит (порода) на 97 % состоит из доломита-минерала. Кроме этих минералов, известняк и доломит содержат небольшие количества полевого шпата (микроклин-пертит и кислый плагиоклаз), ангидрита, кварца, слюды и глинистого материала. Результаты химического анализа пород следующие, %:

Компонент	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	A.A.A.	S	Сумма
Известняк	8,27	0,08	2,02	0,56	0,72	1,64	44,61	0,02	0,85	39,98	0,35	99,35
Доломит	16,45	0,01	0,1	0,03	0,07	18,29	23,82	0,06	0,04	39,99	0,15	98,8

При взаимодействии известняка и доломита с водой в зависимости от температуры наблюдаются как различие, так и сходство в интенсивности выхода из пород основных компонентов и концентрациях ионов, образующихся при этом в растворах (табл. I).

При нормальной температуре в первую очередь растворяются легкорастворимые соединения, в данном случае ангидрит. Концентрации ионов кальция, магния и сульфат-иона в растворах со временем возрастают, тогда как содержания ионов натрия, калия и гидрокарбонат-иона убывают. Повышение температуры значительно интенсифицирует растворение сульфатов и выход в раствор многих компонентов, что существенно увеличивает минерализацию образующихся

Таблица 1

Состав растворов, образующихся в результате взаимодействия пород с водой

Геохимический показатель	Известняк			Доломит		
	Температура, °С					
	20		150	20		150
	Время взаимодействия, ч					
	6	24	6	6	24	6
Содержание, мг/л						
Na ⁺	23,2	21,8	40,4	28,2	25,8	50,2
K ⁺	3,4	2,6	9,2	4,5	2,3	6,1
Ca ²⁺	40,1	56,1	100,2	38,1	56,1	164,3
Mg ²⁺	6,1	8,5	2,4	9,7	12,2	3,7
Cl ⁻	24,8	28,4	28,4	60,3	63,8	53,2
SO ₄ ²⁻	117,7	156,7	284,7	83,9	131,8	413,0
HCO ₃ ⁻	31,7	31,7	40,2	41,5	30,5	52,5
Минерализация, мг/л	231	290	486	246	307	717
pH	6,9	6,9	7,1	6,8	6,8	7,1
Состав раствора	SO ₄ 67 Ca 55 Mg 28	SO ₄ 71 Ca 62	SO ₄ 80 Ca 69	SO ₄ 42 Cl 34 Ca 47 Na 30	SO ₄ 54 Cl 36 Ca 56	SO ₄ 78 Ca 76

при этом растворов. Более того, изменения в составе растворов при выщелачивании одной породы, обусловленные влиянием температуры, имеют большие масштабы, чем различие в минерализации растворов, образующихся в результате взаимодействия разных пород с водой [1]. Так, минерализация растворов при 6-часовом взаимодействии известняка и доломита с водой при 20 и 150 °C составила соответственно 15 и 231 мг/л, а повышение температуры от 20 до 150 °C при взаимодействии с известняком и доломитом привело к увеличению минерализации соответственно на 255 и 471 мг/л (табл.1).

Исследование состава поглощенных катионов горных пород, проведенное до и после выщелачивания, показало, что равновесие обменно-адсорбционных процессов в значительной степени зависит от температуры. Изменения в составе поглощенных катионов известняка и доломита, происшедшие под влиянием высокой температуры (табл.2), достаточно показательны.

Выщелачивание известняка при высокой температуре приводит к диспергированию породы, образованию тонких частиц и увеличению обменной емкости в большей степени, чем выщелачивание более плотного доломита. Высокая температура усиливает гидролитическое разложение полевых шпатов с образованием вторичных глинистых минералов, например каолинита. Процесс обра-

Таблица 2

Изменение состава поглощенных катионов при выщелачивании известняка и доломита, мг-экв/100 г породы

Катион	Известняк				Доломит			
	До выщелачивания	Время взаимодействия, ч			До выщелачивания	Время взаимодействия, ч		
		6	24	24		6	24	24
		Температура, °C				Температура, °C		
		20		150		20		150
Na ⁺	0,13	0,17	0,22	0,43	0,17	0,13	0,17	0,17
K ⁺	0,08	0,1	0,08	0,18	0,1	0,18	0,08	0,1
Ca ²⁺	11,25	7,5	7,5	10,0	7,5	7,5	7,5	5,0
Mg ²⁺	8,25	7,5	8,75	10,0	10,0	7,5	7,5	5,0
Емкость поглощения	17,71	15,27	16,55	20,61	17,77	15,31	15,25	10,27

зования каолинита может быть изображен в виде схемы



По данным Ф. Д. Овчаренко [3], каолинит относится к дисперсным минералам, которым присуще изменение емкости катионного обмена с изменением размеров частиц. Таким образом, результатом механического диспергирования породы и гидролиза полевых шпатов в условиях высокой температуры является переход из растворов в состав обменного комплекса известняка катионов натрия, магния и изменение емкости поглощения. Снижение обменной емкости доломита при высокой температуре происходит главным образом за счет перехода в раствор катиона магния, что соответствует уменьшению растворимости карбонатов магния с увеличением температуры. По многочисленным экспериментальным данным, скорость обменных процессов большая и равновесие катионообменных реакций устанавливается очень быстро. Однако при высокой температуре ввиду новообразования глинистых минералов и постоянного диспергирования породы равновесие должно устанавливаться значительно медленнее, и в наших опытах, возможно, достигнуто не было.

Результаты опытов по многократной обработке водой известняка и доломита при температуре 150 °С и давлении насыщенного пара (табл. 3) дали возможность проследить динамику выхода основных компонентов из породы в раствор.

После шестичасового взаимодействия раствор сливали, а образец породы заливали свежим бидистиллятом. Смена воды была проведена четырежды, в результате каждый образец породы взаимодействовал с водой 24 ч.

Таблица 3

Динамика выхода компонентов из пород в раствор
при температуре 150 °С и давлении 0,45 МПа

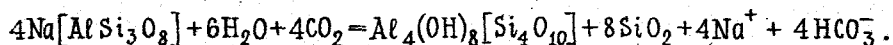
Компо- нент	Известняк				Доломит			
	Время взаимодействия, ч							
	6	12	18	24	6	12	18	24
Na ⁺	<u>20,2</u> 0,88	<u>9,8</u> 0,43	<u>15,3</u> 0,66	<u>10,8</u> 0,47	<u>25,1</u> 1,09	<u>3,8</u> 0,17	<u>4,0</u> 0,18	<u>5,3</u> 0,23
K ⁺	<u>4,6</u> 0,12	<u>1,1</u> 0,03	<u>1,6</u> 0,04	<u>1,1</u> 0,03	<u>3,0</u> 0,08	<u>0,45</u> 0,01	<u>0,7</u> 0,02	<u>0,8</u> 0,01
Ca ²⁺	<u>50,1</u> 2,5	<u>12,1</u> 0,6	<u>2,5</u> 0,12	<u>1,0</u> 0,06	<u>82,2</u> 4,1	<u>7,0</u> 0,35	<u>5,0</u> 0,25	<u>4,0</u> 0,2
Mg ²⁺	<u>1,2</u> 0,1	<u>1,2</u> 0,1	<u>0,3</u> 0,03	<u>0,6</u> 0,06	<u>1,8</u> 0,15	<u>0,6</u> 0,06	<u>0,6</u> 0,06	<u>0,6</u> 0,06
Cl ⁻	<u>14,2</u> 0,4	<u>3,6</u> 0,1	<u>3,5</u> 0,1	<u>3,5</u> 0,1	<u>26,6</u> 0,75	<u>3,5</u> 0,1	<u>3,5</u> 0,1	<u>3,5</u> 0,1
SO ₄ ²⁻	<u>142,4</u> 2,96	<u>39,3</u> 0,82	<u>20,8</u> 0,43	<u>4,7</u> 0,1	<u>206,5</u> 4,3	<u>8,4</u> 0,13	<u>1,7</u> 0,04	<u>1,8</u> 0,04
HCO ₃ ⁻	<u>20,1</u> 0,33	<u>15,8</u> 0,26	<u>21,4</u> 0,35	<u>25,7</u> 0,42	<u>26,2</u> 0,43	<u>21,3</u> 0,35	<u>22,6</u> 0,37	<u>21,9</u> 0,36
Сумма	252,8	82,9	85,5	47,5	317,6	43,2	38,1	32,9
pH	7,1	7,1	7,1	7,2	7,1	7,0	7,0	6,8

Примечание. В числителе - в миллиграммах на 100 г породы, в знаменателе - в миллиграмм-эквивалентах на 100 г породы.

Интенсивное растворение ангидрита, находящегося на поверхности частиц породы, - непродолжительный процесс и имеет доминирующее значение только в начальный период времени. В первые 6 ч взаимодействия известняка с водой, из 100 г породы в раствор перешло 2,5 мг-экв. катионов кальция и 2,96 мг-экв. сульфат-иона, что составило соответственно 77 и 69 % от всего количества этих ионов, вышедших в раствор из 100 г породы за 24 ч взаимодействия. В дальнейшем вынос ангидрита, находящегося внутри частиц породы, в раствор происходит за счет молекулярной диффузии. Высокая температура усиливает диффузионный перенос, но масштабы этого процесса невелики. Появление ионов хлора в растворах на всех стадиях взаимодействия, при отсутствии хлоридов в породах, можно также объяснить диффузионным переносом данных ионов из газовой-жидких включений минералов в раствор.

На следующих этапах взаимодействия пород с водой преобладают процессы гидролиза и уголекислотного выщелачивания минералов. Образование свободной уголекислоты происходит в результате гидролиза карбонатов, который интенсифицируется при повышении температуры [2]: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$. Результаты экспериментов (табл.3) свидетельствуют, что

углекислотному выщелачиванию в большей степени подвержены полевые шпаты и слюды, т.е. второстепенные, а не породообразующие минералы. Выщелачивание альбита увеличивает карбонатность образующихся растворов:



После четырехкратной смены воды из 100 г известняка перешло в раствор 10,8 мг ионов натрия, 1,1 мг ионов калия и 1,0 мг ионов кальция. Высокая температура, по-видимому, угнетает растворение и выщелачивание карбонатов, и ведущую роль в образовании химического состава растворов начинают играть процессы взаимодействия воды с минералами, содержащимися в породах в незначительных количествах.

Описанную схему взаимодействия карбонатных пород с водой не следует рассматривать как ряд процессов, следующих один за другим. Все гидрогеохимические процессы взаимосвязаны и действуют одновременно, что значительно усложняет исследование формирования состава подземных вод при взаимодействии с горными породами. Более того, при этом могут происходить и другие сложные процессы: коллоидно-химические, метасоматические, окислительно-восстановительные и т.п., которые несомненно подвержены влиянию высокой температуры. Однако на каком-либо определенном этапе взаимодействия породы с водой один из процессов имеет доминирующее значение, а остальные подчиненное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киссин И.Г., Пахомов С.И. О влиянии высоких температур на формирование химического состава подземных вод. - Геохимия, 1967, № 3.
2. Киссин И.Г., Пахомов С.И. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах. - Доклады АН СССР, 1967, т. 174, № 2.
3. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.