Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т. 103

УДК 556.388

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОБЛАСТЯХ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА (НА ПРИМЕРЕ СОЛИКАМСКОГО ГОРНО-ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА)

В.Г.РУМЫНИН, Н.Г.ГОЛОВИНА,
Л.В.ПРОСКУРНИНА, Е.А.ЛОМАКИН

В настоящее время в специальной гидрогеологической литературе немалое внимание уделяется проблеме изучения влияния техногенеза на качество подземных вод. В развитие этих исследований в статье дан последовательный анализ условий формирования гидрогеохимической зональности в потоке подземных вод в пределах ореола распространения техногенных растворов калийного производства.

Природная гидрогеологическая обстановка участка исследований представляется достаточно ясной [2, 4]: основные водоносные горизонты уфимского яруса верхней перми связаны с терригенно-карбонатной толщей (мощностью около 100 м) и залегающими на ней литифицированными песчано-глинистыми породами (так называемая пестроцветная толща, обводненная мощность которой около 30 м). Коллекторами подземных вод являются известняки, мергели, песчаники, т.е. трещиноватые породы с достаточно выраженной двойной пористостью: по опытным данным, пористость блоков составляет 10–15 %, что более чем на порядок превышает значение активной трещиноватости массива; коэффициент фильтрации водоносных пород равен нескольким метрам в сутки.

Причиной загрязнения подземных вод послужили утечки рассолов из шламохранилища обогатительной фабрики. Хлоридные калиево-натриевые рассолы, накапливаемые в шламохранилище, характеризуются устойчивым соотношением солей и минерализацией M = 180÷200 г/кг. Для рассолов характерен следующий состав[x], мг·экв./л: $[Na^+]$ 2552, $[K^+]$ 952, $[Ca^{2+}]$ 98, $[Mg^{2+}]$ 150, $[Cl^-]$ 3668 (исходный раствор содержит некоторое количество (до 100 мг·экв./л) других анионогенных и катионогенных элементов, которыми в дальнейших расчетах пренебрегаем). Гидрохимическая съемка и комплекс геофизических работ в зоне влияния шламохранилища калийного комбината позволили наметить границы ореола засоления подземных вод рассолами, а также проследить изменение химического состава подземных вод с удалением от источника засолонения (рис.1). Под шламохранилищем находится интрузия рассолов, по химическому составу и минерализации идентичных техногенным исходным рассолам, а от нее формируется сдвинутый по потоку

[x] Здесь и далее в простейший ионный состав условно (для грубых оценок) включаются и ионные комплексы, характерные для рассматриваемых растворов с резко повышенной минерализацией.

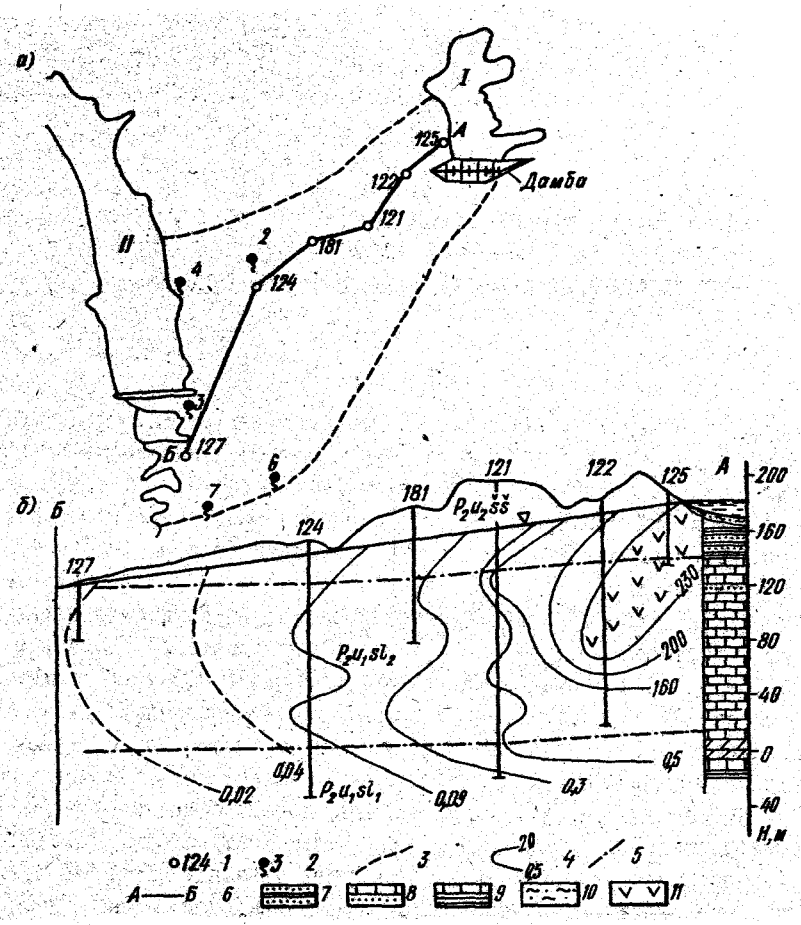


Рис.1. Схема загрязнения подземных вод минерализованными растворами на участке шламохранилище (I) – долина реки (II): а – ореол засоления подземных вод в плане; б – гидрохимический профиль (данные об общей минерализации воды) по линии скважин 125–127

1 – скважина и ее номер; 2 – источник и его номер; 3 – установленная граница ореола засоления в плане; 4 – изолинии величин относительной минерализации воды; 5 – стратиграфические границы; 6 – линия разреза; 7 – пестроцветная толща; 8 – терригенно-карбонатная толща; 9 – глинисто-мергелистая толща; 10 – четвертичные отложения; 11 – ядро интрузии техногенных рассолов

дисперсионно-конвективный ореол. Анализ полученных гидрогеохимических материалов позволил выявить на фоне хорошо выраженных гидродинамических механизмов миграции рассолов физико-химические процессы, приводящие к заметной метаморфизации вод в пределах ореола засоления: с удалением от источника засоления формируются зоны различных по химическому составу вод от хлоридных калиево-натриевых (M = 140÷210 г/кг) до хлоридных магниево-кальциевых (M = 1÷50 г/кг).

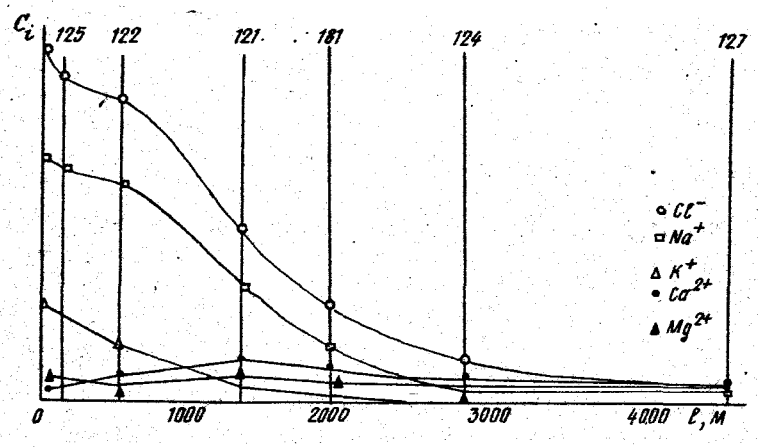


Рис.2. Характер изменения концентрации химических компонентов по оси загрязнения подземных вод (указаны номера скважин)

Для начала полезно рассмотреть общие закономерности распределения основных компонентов (рис.2) по главному гидрохимическому профилю А–Б, совпадающему примерно с осевой линией ореола загрязнения подземных вод (см. рис.I). Прежде всего обращают на себя внимание резкие отличия в общем характере графиков зависимости концентрации основных компонентов от расстояния до бассейна, имеющие место между щелочными металлами (калием и натрием), с одной стороны, и щелочно-земельными (кальцием и магнием), с другой (рис.2): для первых типично уменьшение относительных концентраций от исходных значений (вблизи бассейна) до фоновых (в области разгрузки фильтрационного потока); для второй группы металлов характерно экстремальное поведение кривых, выражающееся в изменении знака градиента концентрации по потоку подземных вод (пиковые значения в несколько раз превышают как фоновые концентрации катионов, так и их исходные концентрации в бассейне промстоков).

Детализируя особенности наблюдаемого распределения элементов в пласте отметим, что интенсивность продвижения по нему ионов калия и натрия заметно ниже скорости переноса хлоридов; это свидетельствует, очевидно, о частичном поглощении щелочных элементов породой, причем активность такого рода процессов для ионов калия заметно выше, чем для ионов натрия. Так как одновременно с падением содержания в пластовой воде упомянутых катионов концентрация ионов кальция и в меньшей степени магния увеличивается, логично предположить, что наблюдаемые процессы носят ионообменный характер: миграция по пласту минерализованных стоков с высоким содержанием щелочных металлов способствует активному протеканию ионообменных реакций, приводящих к смене первоначального состава обменного комплекса и обогащению растворов кальцием и магнием.

Чтобы дать количественную интерпретацию качественно выявленных процессов ионного обмена в рассматриваемых условиях техногенного воздействия

на подземные воды, необходимо обратиться к анализу возможностей их теоретического описания на уровне физико-химических моделей.

Так, часто химическое равновесие целесообразно аппроксимировать изотермой ионного обмена, отражающей, как и в случае физической сорбции, соотношение между двумя компонентами: концентрациями одноименных катионов на породе q_1 (в составе обменного комплекса) и в растворе c_1. Например, достаточно общей для двухкомпонентных растворов является нелинейная изотерма Лэнгмюра

$$q_1 = Q_V c_1 / (b + c_1), \qquad (1)$$

где Q_V – полная емкость катионного поглощения; b – эмпирическая константа (параметры изотермы могут быть всегда установлены экспериментально).

Для оценки параметров другой пары c_2 и q_2 используются соотношения, вытекающие из закона сохранения электронейтральности раствора и поглощенной фазы:

$$c_1 + c_2 = c_a, \quad q_1 + q_2 = Q_V, \qquad (2)$$

где c_a – концентрация анионов в растворе.

Общие закономерности ионного обмена при миграции активных растворов могут быть достаточно полно раскрыты на примере простейшей схемы идеального (поршневого) вытеснения. Примем для определенности, что в обменных реакциях участвуют два катиона, один из которых преобладает первоначально в катионном составе фоновых вод, а другой – в составе растворов, поступающих в пласт извне. Так как анионы не участвуют в обменных реакциях, то скорость их продвижения по пласту определяется истинной скоростью фильтрации v/n (здесь v – скорость фильтрации; n – пористость, трещиноватость пород). С такой же скоростью должен перемещаться и передний фронт катионов, находящихся в составе поглощенного комплекса, поскольку они также инертны по отношению к породе, причем в соответствии с принципом электронейтральности, содержание катионов c_2 контролируется эквивалентной концентрацией анионов c_a граничного раствора ($c_2 = c_a$). С другой стороны, ясно, что ионообменная сорбция катионов внедряющегося раствора замедляет скорость их миграции по пласту, так что задний концентрационный фронт отстает от переднего. Таким образом, обменные реакции при фильтрации техногенных растворов способствуют дифференциации химических компонентов в различных областях миграционного потока: если физико-химический процесс затрагивает состав основных макрокомпонентов гидрогеохимической системы, как в рассматриваемом случае, то в потоке подземных вод образуется подвижная гидрохимическая зональность. Хотя только что рассмотренная модель исходит в значительной степени из идеализированных представлений о процессах, протекающих в реальных гидрогеологических системах, она, тем не менее, качественно вполне удовлетворительно объясняет все основные из отмеченных выше закономерностей для изучаемого ореола засолонения.

Априорно ясно, что построение общей расчетной модели процесса, отражающей все особенности преобразования состава загрязненных растворов в пластовых условиях, требует учета значительно большего числа механизмов: это и гравитационная дифференциация растворов за счет резких различий в плотности пластовых и сточных вод, и дисперсионные эффекты продольного и поперечного рассеяния (последние, наряду с процессами смешения, определяют пространственную форму ореола загрязнения), а также гетерогенный обмен солями между трещинами и пористыми блоками (напомним, что вмещающие породы представлены известняками, мергелями, песчаниками). С другой стороны, мигрирующие растворы имеют и более сложный композиционный состав: они включают несколько катионов, различающихся по своей способности вступать в обменные реакции. И все же для грубых оценок можно ограничиться рассмотрением асимптотической одномерной модели конвективно-дисперсионного переноса, в которой отмеченные процессы эффективно учитываются в феноменологических коэффициентах: в этой модели пространственная форма миграционного потока (за пределами области его резкой деформации, обусловленной плотностной конвекцией) находит отражение в коэффициенте разбавления $\alpha(\ell)$, устанавливаемом для различных сечений, находящихся на расстоянии ℓ от бассейна, при известном положении границ ореола из анализа фильтрационной схемы, а дисперсионные эффекты продольного рассеяния – в коэффициенте макродисперсии D^*.

Важным элементом физико-химической схематизации при изучении миграции поликатионных растворов является допущение о последовательной ионообменной сорбции элементов: можно предположить, что в рассматриваемом примере катион калия в области его сопоставимых концентраций к катионам натрия будет поглощаться породой много активнее; в этом случае для описания ионообменных реакций вблизи бассейна можно ограничиться рассмотрением модели переноса для однокомпонентного раствора. С другой стороны, за пределами этой области, где концентрация ионов натрия многократно превышает содержание в подземных водах калия, ионный обмен обеспечивается за счет вытеснения из обменного комплекса породы кальция и магния катионами натрия, что и позволяет рассматривать упрощенные модели однокомпонентных растворов.

Таким образом, сделанные допущения позволяют записать уравнение баланса для катиона, равновесный обмен которого с породой описывается изотермой Лэнгмюра (I) в форме

$$(n_0+f')\frac{\partial c_1}{\partial t} + v\frac{\partial c_1}{\partial \ell} = D^*\frac{\partial^2 c_1}{\partial \ell^2}, \qquad (3)$$

где $f'=\frac{\partial q_1}{\partial c_1}=\frac{Q_v b}{(b+c_1)^2}$; n_0 – эффективная пористость пласта – параметр, близкий по своему значению к пористости породных блоков; v – скорость фильтрации; ℓ – линейная координата, совпадающая примерно с осевой линией ореола.

Расчетные концентрации с учетом процессов поперечной дисперсии и разбавления определяются приближенными зависимостями $c_{расч.1} \approx \alpha(\ell) c_1$,

$C_{расч\,2} \approx C_a - C_{расч\,1}$. Считаем, что влияние изменения содержания анионов в растворе на активность обменных процессов находит отражение в эмпирических константах изотермы, а собственно распределение анионов в потоке определяется также уравнением (3), в котором $f' = 0$, $C_1 = C_a$.

Рассмотрим теперь возможности параметрического обоснования данной модели лабораторными и полевыми экспериментами. Испытуемые образцы представлены известняками с небольшой примесью глинистого вещества. Объемная масса образцов составляет 2,3 г/см^3, общая пористость 0,I–0,I5; обменный комплекс породы представлен катионами кальция и магния: $[Ca^{2+}]$ = = 5 мг·экв./I00 г; $[Mg^{2+}]$ = 2 мг·экв./I00 г.

Первая серия опытов по изучению ионообменных процессов была поставлена по стандартной методике, предполагающей размельчение пород до порошкообразного состояния. Полученные экспериментальные зависимости в основном удовлетворительно аппроксимируются зависимостью Лэнгмюра (I): характерная изотерма I (рис.3). По экспериментальным данным рассчитываем константы изотермы Лэнгмюра: Q_V = 275 мг·экв./дм^3, b = 34,8 мг·экв./л. Аналогичные опыты проводились с блоками того же известняка (размер блоков 4 х 4 см), т.е. исследовались образцы ненарушенного сложения. Обмен компонентами между раствором и пористыми блоками происходил под действием молекулярно-диффузионного механизма; параметры представленной кривой 2 (рис.3) следующие: Q_V = 69 мг·экв./дм^3, b = 7I,4 мг·экв./л. Таким образом, коэффициенты, полученные по результатам опытов на порошках и с пористыми блоками, оказались существенно различны. В частности, нарушение естественной структуры породы ведет к резкому завышению общей емкости поглощения Q_V. Это подтверждает необходимость соблюдения в опытах условий, близких к естественным, которым отвечает режим молекулярно-диффузионного обмена веществом между раствором и пористыми блоками.

По запускам в полевых условиях инертных трассеров коэффициент трещиноватости n = 0,I÷I %, а комплексный массообменный параметр $S_\delta^2 D_M n_0$ = = (0,5–I,5)·I0^{-5} сутки$^{-1}$ (здесь S_δ – удельная поверхность пористых блоков, D_M – коэффициент молекулярной диффузии, n_0 – пористость) [I, 3, 4]. Путем экстраполяции найдем ориентировочное значение коэффициента макродисперсии [3]: $D^* \approx v^2 / S_\delta^2 D_M$ = = I8÷54 м^2/сутки; $v \approx 0{,}052$ м/сутки – средняя скорость фильтрации

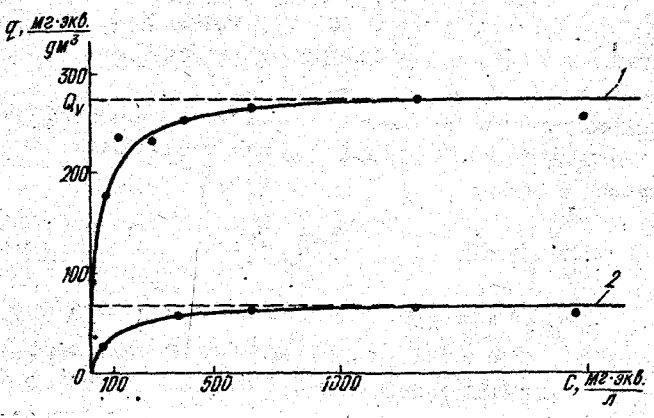


Рис.3. Изотермы ионного обмена
1 и 2 – опыты с порошком и с пористыми блоками соответственно

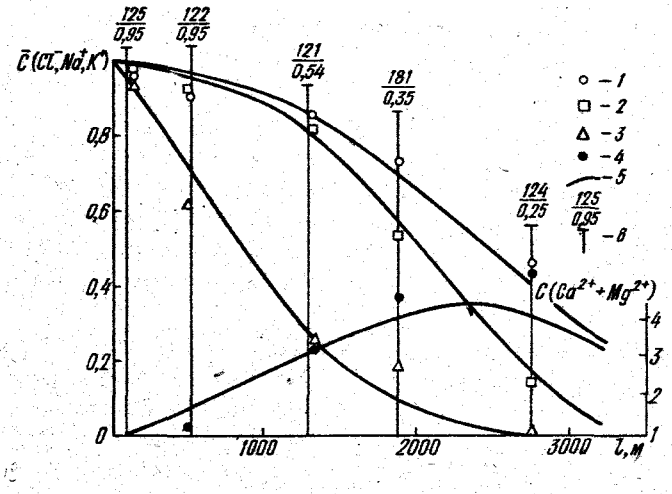


Рис.4. Результаты сравнения данных натурных наблюдений с модельными оценками
1, 2, 3 и 4 – ионы Cl^-, Na^+, K^+ и $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ (натурные наблюдения); 5 – модельные оценки; 6 – скважина (в числителе – номер скважины, в знаменателе – коэффициент разбавления для соответствующего профиля)

Теперь, располагая совокупностью предварительно и независимо определенных параметров, можно перейти к моделированию процессов массопереноса и ионного обмена. Для этого была разработана численная схема решения уравнения (3) на ЭВМ при однородных начальных и граничных условиях.

Первый этап модельных оценок заключался в решении обратных задач с целью идентификации констант макродисперсии n_0 и D^*, для чего серия модельных решений сравнивалась с данными наблюдения за распределением в пласте инертного компонента (трассера) иона хлора. Так как модель (3) является асимптотической, то она должна описывать процесс наилучшим образом в области относительных концентраций $\bar{C} > 0{,}3 \div 0{,}4$, поэтому в этом диапазоне концентраций проводилась как первоначальная калибровка модели, так и последующие решения для ионного обмена. Как следует из рис.4 (на этом рисунке наблюдаемые по профилю концентрации пересчитаны в соответствии с коэффициентами разбавления $\bar{C} = (C - C^0)/(C_0 - C^0)$, где C – текущая концентрация компонента; C^0 и C_0 – фоновая и исходная концентрации), вполне удовлетворительная аппроксимация наблюдаемой кривой имеет место при параметрах модели $n_0 = 0{,}095$ и $D^* = 16{,}6$ м^2/сутки[x]. Подобранные значения вполне согласуются с результатами независимых экспериментальных определений: полученное значение эффективной пористости близко к пористости блоков, а параметр D^* имеет тот же порядок, что и экстраполированные значения полевых индикаторных экспериментов. Это позволяет надеяться на корректность проводимых здесь построений.

Следующий этап параметрического исследования процесса заключался в подборе констант изотермы ионного обмена Q_V и b по уравнению (3) при известных параметрах макродисперсии. Для этого модельные решения сравнивались с наблюдаемыми в пласте распределениями катионов калия и натрия. Так,

[x] Расчетный момент времени t_P = 4000 суток отвечает одиннадцатилетнему периоду эксплуатации шламохранилища.

для натрия удовлетворительное совпадение модельных и натурных результатов достигается при Q_V = 45,2 мг·экв./дм^3, U_b = 142,9 мг·экв./л (рис.4). Для катиона калия модельные оценки позволили выделить область наиболее активной ионообменной сорбции вблизи бассейна (здесь Q_V = 399,2 мг·экв./дм^3, b = 200 мг·экв./л). Однако уже на расстоянии 700-1000 м влияние обменных процессов на миграцию этого компонента незначительно. Это вполне согласуется с физикой процесса: заметно более высокие содержания в растворе натрия способствуют тому, что его роль в обменных процессах становится доминирующей. Расчетная кривая подобна наблюдаемой кривой распределения этих катионов (рис.4).

В целом, однако, к полученным здесь результатам, несмотря на их удовлетворительную сходимость при независимых оценках, необходимо относиться с большой осторожностью: они скорее иллюстрируют возможность выявления главных механизмов физико-химического преобразования растворов в потоках подземных вод и о правомочности принятой системы интерпретации, нежели дают расчетные параметры для всестороннего прогнозирования трансформации качественного состава вод. Тем не менее не вызывает сомнения факт, что без данного этапа исследований, пусть пока носящего сугубо рекогносцировочный характер, изучение такого рода сложных процессов немыслимо: здесь опыт традиционного подхода к описанию гидрогеохимических систем оказывается недостаточным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочевер Ф.М., Орадовская А.Е. Гидрогеологическое обоснование защиты подземных вод и водозаборов от загрязнений. М., Недра, 1972.

2. Коротков А.И., Головина Н.Г. К оценке гидрогеохимических процессов при фильтрации техногенных рассолов калийных комбинатов. – Зап. ЛГИ, 1982, т. 91.

3. Мироненко В.А., Румынин В.Г., Учаев В.К. Охрана подземных вод в горнодобывающих районах. Л., Недра, 1980.

4. Полевые гидрогеологические исследования и наблюдения при изучении миграции рассолов (в связи с охраной подземных вод на территории 2-го Березниковского калийного комбината)/ Н.Г.Головина, В.Г.Румынин, Ф.Г.Атрощенко, Н.С.Петров, В.В.Щемелинин – В кн.: Рациональное использование недр и охрана окружающей среды. Межвузовский сборник, вып. 2, Л., изд. ЛГИ, 1981.