Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XCI, 1982 г.

УДК 551.49

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ ОХРАНОЙ

А.А.ШЕБЕСТА, В.Н.ШЕМЯКИН

Среди широкого комплекса физико-химических исследований, связанных с загрязнением подземных вод и их охраной, немаловажную роль играет экспериментальное изучение процессов взаимодействия подземных вод с вмещающими горными породами.

Одним из наиболее показательных является физическое моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия воды и водных растворов с горными породами. Экспериментальные исследования в совокупности с термодинамическими расчетами дают возможность прогнозировать ход химических процессов и оценить их масштаб в системе вода - порода при изменении гидродинамического режима, термодинамических условий, окислительно-восстановительной обстановки.

Изучение взаимодействия дистиллированной воды с гранитом при повышенных температуре и давлении проводилось с помощью автоклава АЛ-I конструкции экспериментально-производственных мастерских Ленинградской лесотехнической академии. Опыты проводились в следующем порядке: 500 г породы (раздробленной до фракций 0,6-0,8; I-3 и 3-5 мм) загружали в автоклав и заливали 2500 мл дистиллированной воды. Максимальная продолжительность работы автоклава в заданном режиме составила 4 ч. Отсутствие автоматического терморегулирования приводило к некоторым колебаниям температуры, которые при максимальной температуре I80 ^{0}C не превышали $\pm 5{,}0^{0}$. После окончания опыта, открывая нижний выходной вентиль автоклава, отбирали пробу раствора. Таким образом, отделение полученного раствора от породы, подвергавшейся выщелачиванию, производилось при заданной температуре, что существенно важно для подобных опытов.

Обработке дистиллированной водой в автоклаве подвергали граниты-выборгиты протерозойского возраста из месторождения „Эркиля" Выборгского интрузивного массива гранитов рапакиви. Выборгит - крупнозернистая грубопорфировидная порода и состоит преимущественно из кварца, полевых шпатов и роговой обманки, в меньшем количестве встречаются биотит и акцессорные мине-

ралы. Химический состав гранита, использованного для выщелачивания, следующий:

Компонент	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	ППП	Сумма	H_2O
Содержание, %	70,67	0,37	13,49	4,39	1,81	0,44	5,28	2,80	0,04	0,24	99,53	0,02

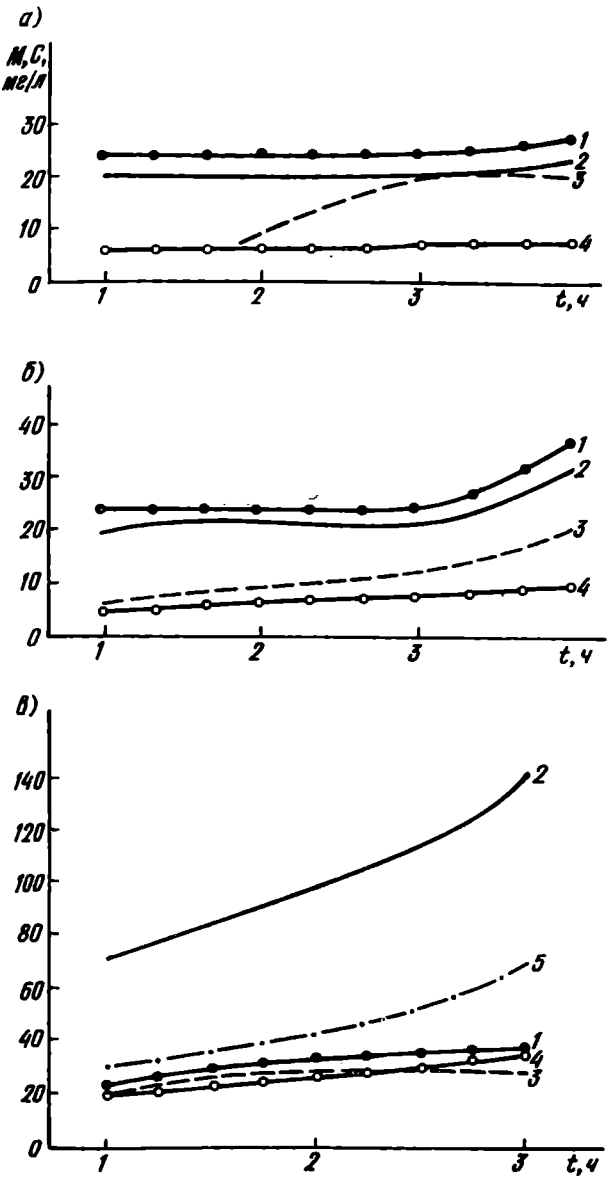


Рис.1. Зависимость минерализации раствора M (2) и концентраций C ионов HCO_3^- (1), H_2SiO_3 (3), Ca^{2+} (4) и Cl^- (5) от времени t при взаимодействии воды с гранитом: а - фракция 3-5 мм; б - 1-3 мм; в - 0,6-0,8 мм

Данные о составе растворов, образующихся в результате взаимодействия гранита с дистиллированной водой, приведены в табл.I. Построены графики изменения минерализации растворов и концентрации отдельных ионов в зависимости от времени взаимодействия (рис.I).

Выход в раствор ионов кальция со временем неизменно рос, причем наблюдалась четкая зависимость количества кальция в растворе от степени измельчения породы. Основным источником кальция в породе являются алюмосиликаты - плагиоклазы и роговая обманка. Гидролитическое разложение плагиоклазов (анортита) с образованием глин сопровождается переходом в раствор ионов кальция [4], что подтверждается и термодинамическим расчетом свободной энергии и константы равновесия [I] ряда реакций гидролиза анортита (табл.2).

Анализ эксперимента позволил сделать следующие выводы:

I) процесс гидролитического разложения анортита с образованием

Таблица

Изменение состава растворов со временем в результате взаимодействия гранита с дистиллированной водой при T = 180 °С и p = 1 МПа, мг/л

Компонент	Размер фракции, мм										
	3–5				1–3				0,6–0,8		
	Время взаимодействия, ч										
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
$Na^+ + K^+$	–			1	2	2		2	6	9	13
Ca^{2+}	6	6	7	7	4	6	7	9	19	26	37
Mg^{2+}	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2
Cl^-									31	43	69
HCO_3^-	24	24	24	27	24	24	24	37	24	34	37
H_2SiO_3		9	20	20	6	9	12	20	20	30	30
M	20	20	20	23	19	21	20	31	69	96	140
pH	6,50	6,70	6,78	6,83	5,84	6,37	6,66	6,26	6,37	6,30	6,26

Таблица 2

Значения свободной энергии ΔF и константы равновесия K_P некоторых реакций гидролиза анортита при p = 1 МПа

Уравнение реакции	ΔF, ккал/моль		K_P	
	T = 25 °С	T = 180 °С	T = 25 °С	T = 170 °С
$2Ca[Al_2Si_2O_8]+6H_2O=[Al_4Si_4O_{10}](OH)_8+2Ca^{2+}+4OH^-$	30,98	60,78	$10^{-22,7}$	$10^{-29,3}$
$2Ca[Al_2Si_2O_8]+2H_2O+4H^+=[Al_4Si_4O_{10}](OH)_8+2Ca^{2+}$	-45,39	-35,39	$10^{33,2}$	$10^{17,1}$
$Ca[Al_2Si_2O_8]+6H_2O+2H^+=2Al(OH)_3+2H_4SiO_4+Ca^{2+}$	-15,44	-9,63	$10^{11,3}$	$10^{4,6}$
$OH^- + CO_2 = HCO_3^-$	-10,2	-9,2	$10^{7,5}$	$10^{4,4}$

каолинита или гиббсита и выделением в раствор ионов кальция как в стандартном состоянии, так и при повышении температуры, далек от равновесного состояния;

2) увеличение свободной энергии реакций каолинитизации в кислой среде и гидраргилизации с ростом температуры свидетельствует о некотором снижении интенсивности процесса гидролиза.

Однако равновесие реакций не достигается, следовательно, можно говорить о необратимости данного процесса в соответствующих термодинамических условиях. Ионы кальция, вышедшие в раствор в результате гидролиза алюмо-

силикатов, уравновешиваются образующимся при этом гидрокарбонатным ионом. Судя по свободной энергии и константе равновесия этой реакции (табл.2), процесс нейтрализации щелочности углекислым газом и образования в растворе ионов HCO_3^- протекает сравнительно энергично.

Выход в раствор ионов натрия и магния также, вероятно, происходил при гидролитическом разложении алюмосиликатов - альбита и роговой обманки. Однако небольшие количества этих ионов, обнаруженные в растворах, свидетельствуют о подчиненном значении этого процесса.

Растворение кварца привело к образованию значительных концентраций кремнекислоты в растворах (до 30 мг/л). Имея в виду значительное количество кварца в граните и его лучшую растворимость по сравнению с другими минералами, можно было ожидать еще большего содержания кремнекислоты в растворе. Вероятно, процесс растворения кварца тормозится под влиянием других многокомпонентных реакций, протекающих в данной системе.

При выщелачивании гранитов самой мелкой фракции (0,6-0,8 мм) на первое место среди анионов выходит хлор (до 70 %). Отсутствие хлорсодержащих минералов в граните позволяет предполагать его источником газово-жидкие включения минералов [3]. Значительное увеличение площади взаимодействия породы с водой за счет большей степени измельчения породы приводит к существенному вовлечению иона хлора из газово-жидких включений в состав раствора. Подтверждением этого могут служить факты обнаружения подземных вод с минерализацией до 0,4 г/л с преобладанием хлора в анионном составе в Выборгском гранитном массиве на глубинах 100-120 м.

Общая минерализация растворов при взаимодействии гранита с водой со временем росла. Причем в опытах с крупными фракциями в первые 2-3 ч повышение минерализации было примерно одинаковым и лишь в дальнейшем наблюдалась четкая зависимость минерализации раствора от степени измельчения породы, определяющей величину поверхности взаимодействия воды с породой.

Рассчитанная по эмпирической формуле [2] общая поверхность

$$S_{\text{общ}} = \frac{P \cdot 24 \sqrt[2,26]{10 d_{ср}}}{\gamma d_{ср}}$$

(здесь P - масса образца; $d_{ср}$ - средний диаметр частиц; γ - объемная масса породы); поверхности взаимодействия породы с водой для фракций 0,6-0,8; 1-3 и 3-5 мм составили соответственно 15,3; 8,5 и 6,0 $м^2$.

В опытах с гранитом фракции 0,6-0,8 мм значительно бо́льшая поверхность взаимодействия породы с водой существенно повлияла на образование значительных концентраций различных ионов в растворе и, как следствие, рост общей минерализации.

Чтобы оценить масштаб повышения минерализации раствора при циркуляции воды в зонах проницаемости гранитного массива, необходимо определить увеличение минерализации раствора на единицу поверхности взаимодействия. Так как реакции химического взаимодействия включают жидкую и твердую фазу, можно ожидать, что скорость увеличения минерализации раствора будет пропорциональна отношению площади поверхности породы к объему жидкости, участвующей в данном процессе. Таким образом, если разделить минерализа-

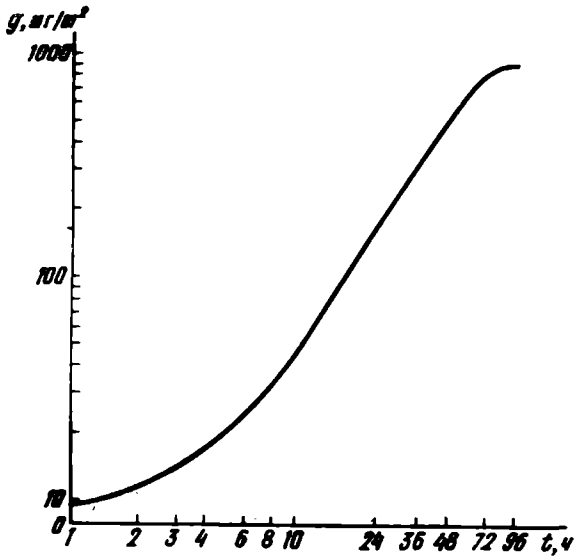


Рис.2. Зависимость удельного выщелачивания g (массы компонентов, выходящей в раствор с 1 м^2 поверхности взаимодействия) от времени

ции раствора M в какой-то определенный период времени на характеристический коэффициент a (отношение поверхности взаимодействия к объему жидкости), то мы получим массу компонентов, вышедших в раствор с единицы поверхности взаимодействия к данному периоду времени.

График зависимости количества компонентов, выходящих в раствор с единицы поверхности, от времени (рис.2) построен с привлечением данных Лос-Аламосской лаборатории, где выщелачиванию дистиллированной водой подвергали биотитовый гранодиорит (сходный по составу с выборгитом) при температуре 200 °С. Характер кривой удельного выщелачивания свидетельствует о том, что с повышением минерализации раствора растет и его растворяющая способность. Однако, по прошествии определенного времени, ввиду неизменности граничных условий, наступает временное равновесие в системе вода – порода. При взаимодействии гранита с водой при температурах 180–200 °С система стабилизируется через 90–100 ч после начала опыта. К этому времени в раствор перейдет около 900 мг компонентов с 1 м^2 площади взаимодействия. Следует отметить, что эта оценка дается для замкнутой системы гранит – вода, исключающей поступление свежих порций воды. При циркуляции воды в зонах проницаемости гранитного массива характер изменения минерализации раствора будет, по-видимому, более сложным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.

2. Пихлак А.А., Васильев В.И. Самонагревание медно-никелевых руд на складе порта. – В кн.: Экономика и эксплуатация морского флота. Тр. ЦНИИМФ, 1974, вып. 185.

3. Самарина В.С., Иешина А.В., Егоров Ю.М. Закономерности размещения и формирования химического состава подземных вод южной части Балтийского щита. – В кн.: Проблемы региональной гидрогеохимии. Л., изд. БАН, 1978.

4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1978.