

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОРОД

Е. В. Анисимова\*, Г. С. Бородулина\*\*

\* Карельская государственная педагогическая академия

\*\* Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

## ВВЕДЕНИЕ

Формирование химического состава подземных вод является важнейшей геологической проблемой. Эмпирическая зависимость минерализации и состава подземных вод от интенсивности водообмена, а значит, и от времени соприкосновения воды с породой ставит задачу выяснения степени насыщения подземных вод относительно водовмещающих пород. В условиях зоны гипергенеза наиболее широко распространены алюмосиликатные и карбонатные породы, играющие основную роль в обогащении подземных вод химическими элементами. Особенно важным для исследования процессов формирования химического состава подземных вод Карелии представляется взаимодействие в системе вода – алюмосиликатные горные породы. На основании анализа опубликованных экспериментальных данных по разложению алюмосиликатов водой С. Л. Шварцев (1998) делает вывод, что гидролиз алюмосиликатов протекает путем полного перевода в раствор химических элементов с последующим их осаждением в виде новых вторичных минеральных фаз. Геохимическая среда, а не состав исходного минерала определяет состав формирующихся вторичных минералов. Так как часть продуктов гидролиза участвует в реакции нейтрализации, она способствует поддержанию неравновесного состояния системы вода – первичные алюмосиликаты. В работе представляются результаты физико-химического моделирования (лабораторного и компьютерного) взаимодействия порода – вода.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лабораторное моделирование процесса выщелачивания пород проведено методом водных вытяжек в условиях различного времени соприкосновения породы с водой, степени промытости породы и насыщенности раствора углекислым газом, который является определяющим фактором в формировании химического состава подземных вод.

Выполнена серия опытов по выщелачиванию полевошпатовых кварцитов дистиллированной водой (табл. 1). Порода дробилась до фракции

<1 мм, заливалась дистиллированной водой в соотношении порода – вода 1 : 5, перемешивалась и отстаивалась различные периоды времени. В тексте используются термины «свежая» и «промытая» порода. В первом случае имеется в виду раздробленная исходная порода, во втором – та же порода, но уже использованная для одной или нескольких последовательных вытяжек. Насыщение раствора  $\text{CO}_2$  осуществлялось с помощью аппарата Киппа. После отстаивания все растворы фильтровались через стеклянные фильтры (размер пор 5 мкм) и анализировались по основным химическим показателям и компонентам (электропроводность, pH, Na, K, Ca, Mg,  $\text{HCO}_3$ , Cl,  $\text{SO}_4$ , Si, Al, P). Химические анализы выполнены по стандартным методикам.

Таблица 1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

№ опыта	Время взаимодействия, сут	Условия опыта
1	0,007	Свежий кварцит + вода
2	1	Свежий кварцит + вода
3	43	Свежий кварцит + вода
4	43	Промытый кварцит (после опыта 1) + вода
5	1	Промытый кварцит (после опытов 1 и 5) + вода + $\text{CO}_2$
6	1	Промытый кварцит (после опыта 4) + вода
7	1	Промытый кварцит (после опытов 1, 5, 6) + вода
8	1	Промытый кварцит (после опытов 1, 5, 6, 8) + вода + $\text{CO}_2$
9	1	Промытый кварцит (после опытов 4, 7) + вода + $\text{CO}_2$
10	23	Промытый кварцит (после опыта 4, 7, 10) + вода

Расчеты степени насыщения растворов относительно широкого спектра минералов выполнены с помощью программы PHREEQC, использующей авторскую базу термодинамических данных (Parkhurst, Appelo, 1999). Вероятность осаждения твердой фазы из раствора оценивалась расчетом степени насыщения в форме индекса насыщения  $SI$  (Saturation index), учитывающего активности индивидуальных ионов в растворе

$$SI = \log \frac{\text{произведение активностей ионов}}{\text{произведение растворимости}}$$

(Драйвер, 1985). Активность индивидуальных ионов оценивалась расчетом линейных уравнений с применением констант равновесия химических реакций. Входными данными для расчета форм элементов, индекса насыщения подземных вод и других физико-химических показателей послужили результаты химических анализов опытных растворов. Концентрации алюминия, элемента необходимого для расчета равновесия с алюмосиликатами, определены не во всех растворах, поэтому для расчета принимаются медианные значения для подземных вод, формирующихся в близких по составу породах (Водные ресурсы..., 2006). Индекс насыщения для растворов может быть: 1)  $SI > 0$  (пересыщенный раствор), 2)  $SI = 0$  (насыщенный), 3)  $SI < 0$  (ненасыщенный).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных водных вытяжек получены следующие данные (табл. 2). Основными показателями, характеризующими состав

опытных растворов, являются их pH и электропроводность, значения которых в зависимости от условий опытов показывают большую вариабельность (рис. 1, 2).

На рис. 1 видно, что через 10 мин взаимодействия дистиллированной воды со свежей породой pH раствора резко увеличился – от 5,6 до 7,8, а через 1 сут взаимодействия значение выросло незначительно – до 7,98 и практически не изменилось через 43 сут (pH 8). Дистиллированная вода, взаимодействуя с промытой породой, независимо от кратности (1–4 раза) и времени (1, 23, 43 сут) промывания, образует растворы с pH 7,4–7,9. Относительно небольшое повышение pH по сравнению с дистиллированной водой (от 5,6 до 6,22–6,5) происходит в вытяжках с  $CO_2$  (рис. 1).

Таким образом, взаимодействие дистиллированной воды с кварцитом повышает pH раствора до слабощелочного, причем изменения pH растворов наиболее резко происходят в первые минуты взаимодействия породы с водой.

Таблица 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

№ опыта	pH	æ, мкСм/см	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Σ <sub>и</sub>	Al мкг/л
			мг/л										
1	7,78	92,8	3,8	3	13,1	0,6	0,05	0,27	51,9	1,1	1,6	75,1	–
2	7,98	118,3	5,6	3,8	13,6	0,8	0,07	0,31	61	3,3	4,1	92,3	–
3	8,01	167,5	6,5	5,1	22,2	1,3	0,09	1,9	92,1	3,8	4,7	136	–
4	7,91	109,8	1,7	2,9	17,5	0,6	0,12	1,8	66,1	0,5	4,1	93,8	–
5	6,22	427	0,5	1,6	80,3	0,3	0,3	17,5	273,8	0,6	1,2	359	39
6	7,71	36,2	0,9	0,6	6,1	1,1	0,05	0,2	18,3	0,3	1,4	28,7	46
7	7,39	38,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8	7,57	50	0,2	0,3	10	0,16	–	–	28,1	0,2	–	–	–
9	6,5	237	1,2	0,2	49	0,8	0,2	14,6	140,8	0,8	1,4	194	–
10	8,05	111	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

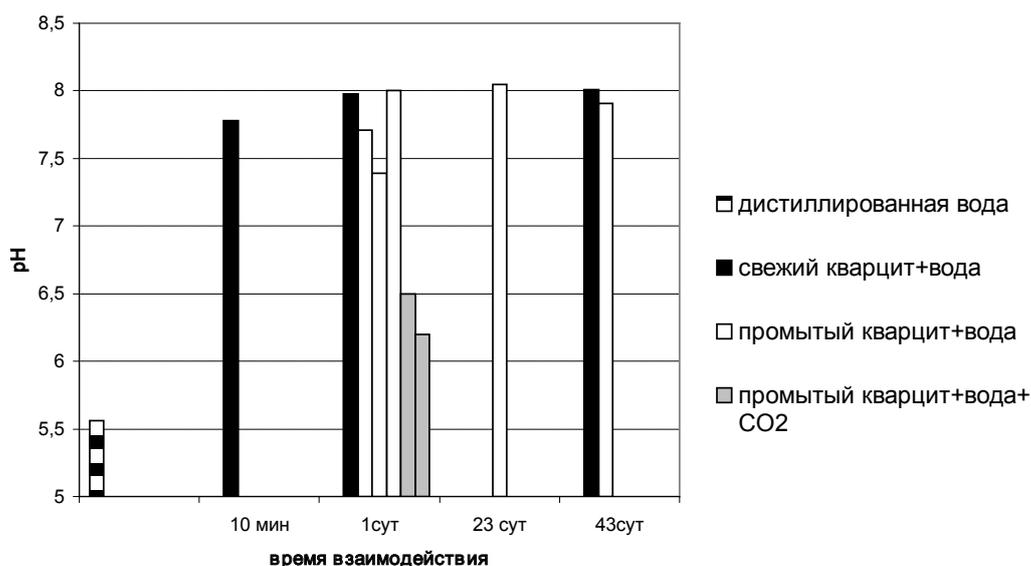


Рис. 1. Изменения pH опытных растворов

При взаимодействии воды со свежей породой через 10 мин электропроводность раствора резко увеличилась – от 1,9 до 98,2 мкСм/см (рис. 2). Дальнейший процесс выщелачивания кварцита водой замедлился: через сутки электропроводность увеличилась всего на 20% (до 118 мкСм/см) и только через 43 сут –

на 70% (до 167 мкСм/см), т. е. процесс выщелачивания не подчиняется линейному закону (рис. 3).

Вытяжки из промытой породы (независимо от кратности и продолжительности промывания) образуют менее минерализованные, чем из свежей породы, растворы. Через сутки

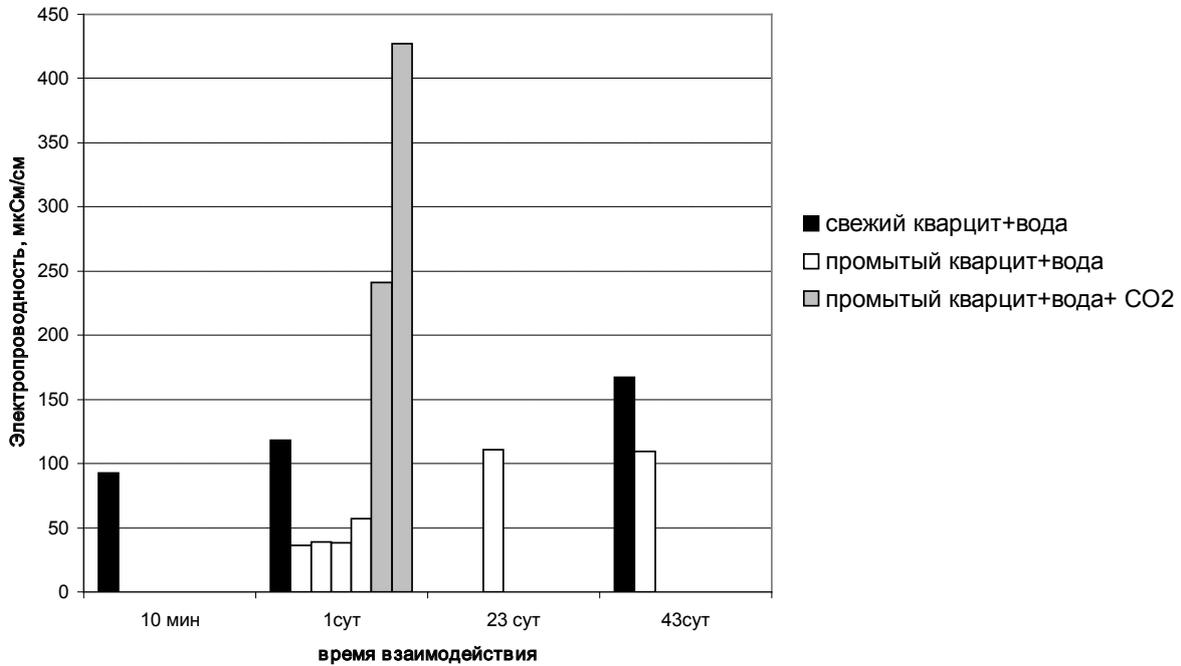


Рис. 2. Изменения электропроводности опытных растворов

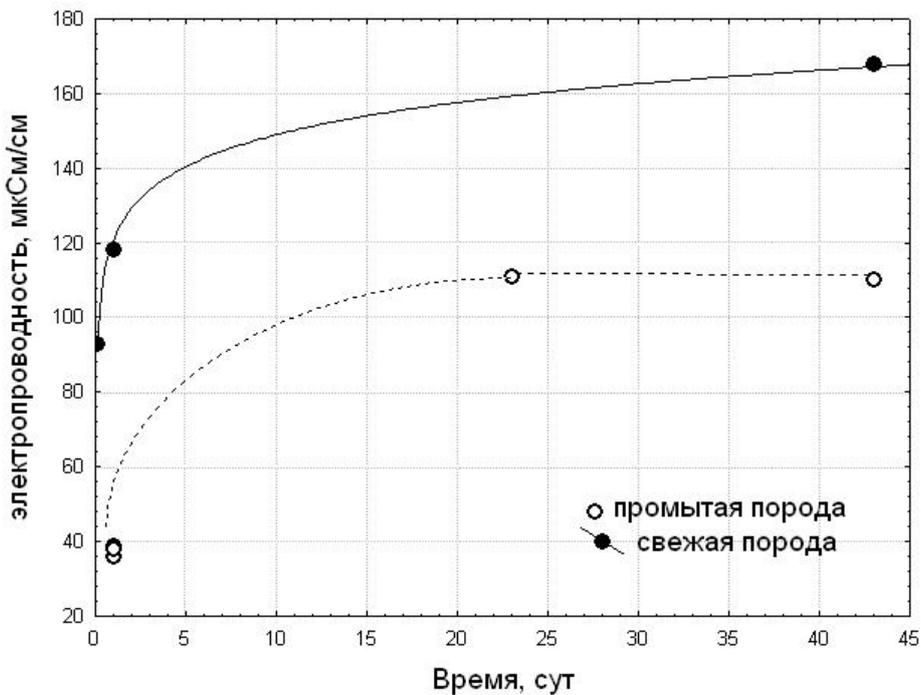
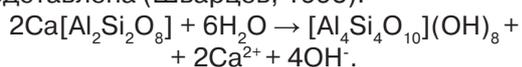


Рис. 3. Зависимость электропроводности раствора от времени взаимодействия воды со свежей и промытой породой

взаимодействия с водой электропроводность растворов оказалась втрое меньше (около 40 мкСм/см), чем вытяжка из свежей породы, а через 23 и 43 сут – на треть ниже с близкими значениями (около 110 мкСм/см) (рис. 2, 3). Характер изменения электропроводности в зависимости от времени взаимодействия порода – вода одинаков для свежей и промытой породы (рис. 3).

Можно предположить, что из свежей породы в первую очередь вымываются преимущественно легкорастворимые соединения, присутствующие в породах в виде газовой-жидких включений, которые вскрываются при дроблении породы (Бородулина, 1993). После удаления их первыми вытяжками дальнейшее взаимодействие породы с водой можно представить как преобразование алюмосиликатов. Инконгруэнтное растворение алюмосиликатов обязано главным образом явлениям гидролиза, частная реакция которого для анортита, минерала из группы полевых шпатов, может быть представлена (Шварцев, 1998):



В процессе гидролиза образуется вторичный алюмосиликат (каолинит), ион кальция и группа  $\text{OH}^-$ , большая часть которой при наличии в воде  $\text{CO}_2$  нейтрализуется по схеме  $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ . Таким образом, взаимодействие алюмосиликатов с водой приводит к образова-

нию вторичных продуктов, растворимость которых ниже исходных, а часть продуктов гидролиза участвует в реакции нейтрализации (при участии  $\text{CO}_2$ ), которая способствует поддержанию неравновесного состояния системы вода – первичные алюмосиликаты (Шварцев, 1998). Поэтому в наших опытах при взаимодействии промытой породы с водой в условиях насыщения  $\text{CO}_2$  происходит увеличение электропроводности растворов в 5–10 раз (по сравнению с опытами в обычных условиях) в зависимости от его концентрации (рис. 4). Максимальное значение электропроводности отмечается при почти полном насыщении раствора углекислым газом.

Анализ химического состава опытных растворов подтверждает, что свежая порода содержит легкорастворимые соли, которые образуют растворы гидрокарбонатно-кальциевого состава с достаточно высокой относительной концентрацией натрия (18–23 %-экв.), калия (8–9 %-экв.), хлоридов (6–8 %-экв.) (табл. 3). Повторные вытяжки из уже промытой породы (независимо от кратности и продолжительности промывания) в открытой системе образуют растворы существенно гидрокарбонатно-кальциевого состава, а концентрации натрия не превышают 9%, хлоридов – 3%. Растворы, образующиеся в условиях насыщения углекислым газом, кальция содержат на порядок выше, чем в обычных условиях, и на 99% гидрокарбонатно-кальциевые. Кроме того, при этом в раствор переходит более высокое

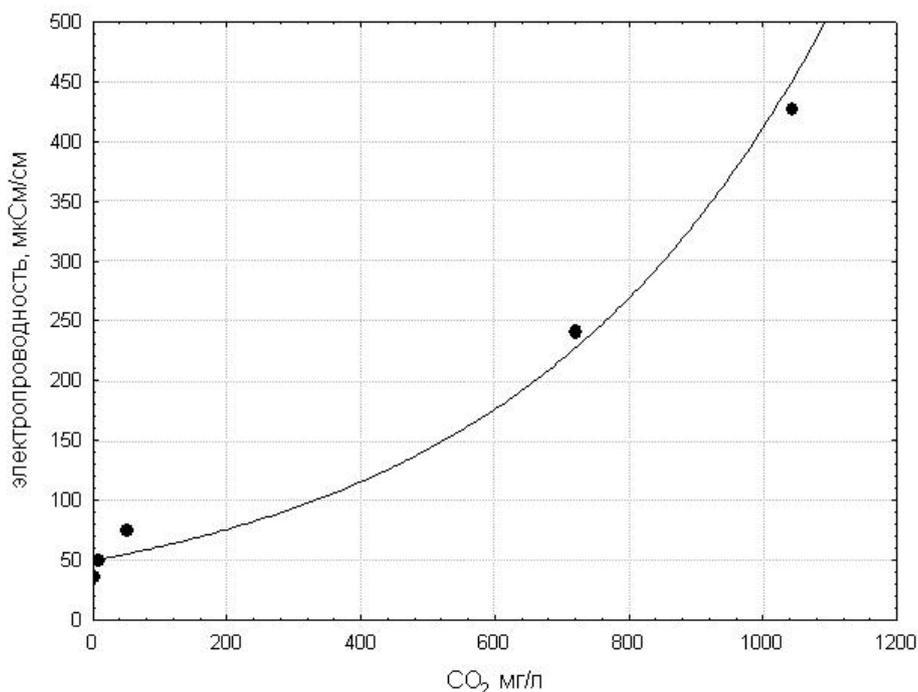


Рис. 4. Зависимость величины электропроводности раствора от концентрации  $\text{CO}_2$ .  
Время взаимодействия промытой породы с водой во всех опытах – 1 сут

Таблица 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

№ опыта	pH	Химический состав (формула Курлова)
1	7,78	$M_{0,075} \frac{HCO_3 94 Cl3}{Ca69 Na17 K9 Mg5}$
2	7,98	$M_{0,092} \frac{HCO_3 85 Cl8 SO_3}{Ca63 Na23 K8 Mg6}$
3	8,01	$M_{0,135} \frac{HCO_3 88 Cl6 SO_6}{Ca67 Na18 K8 Mg7}$
4	7,91	$M_{0,093} \frac{HCO_3 92 Cl1 SO_7}{Ca81 Na7 K7 Mg4}$
5	6,22	$M_{0,358} \frac{HCO_3 99}{Ca98 K1}$
6	7,71	$M_{0,028} \frac{HCO_3 88 SO_4 9 Cl3}{Ca70 Mg19 Na9 K2}$
7	7,57	$M_{0,038} \frac{HCO_3 98 Cl2}{Ca94 Na2 K2 Mg2}$
9	6,50	$M_{0,194} \frac{HCO_3 98 SO_4^{2-} 1}{Ca^{2+} 95 Na2 Mg2}$

количество кремния (6,8–8,3 мг Si/л) и железа (0,2–0,3 мг/л) по сравнению с опытами в открытых к атмосфере условиях (0,1–1 мг Si/л и 0,05–0,12 мг Fe/л соответственно).

Для того чтобы решить вопрос, до какой стадии может проходить процесс выщелачивания

породы, т. е. возможно ли установление термодинамического равновесия воды с породой в условиях: температура 25 °С, давление 1 атм, мы провели расчет степени насыщения опытных растворов по отношению к основным породообразующим минералам и продуктам их изменения. В табл. 4 приводится краткая характеристика некоторых минералов.

Расчет индекса насыщения экспериментальных растворов относительно большого количества минералов показал, что маломинерализованные вытяжки из кварцита в открытой к атмосфере системе не насыщены по отношению ко всем минералам, за исключением оксидов и гидроксидов железа и алюминия (табл. 5, рис. 5).

Степень насыщения растворов относительно кальцита повышается с ростом минерализации, и наиболее близким к равновесию (SI = –0,05) оказался раствор, образованный в опыте № 3 (время взаимодействия 43 сут). В системе порода – вода + CO<sub>2</sub> растворы более минерализованы и уже насыщены или близки к равновесию с некоторыми вторичными алюмосиликатами (каолинит, иллит), но остаются не насыщенными по отношению к первичным алюмосиликатам и в большей степени, чем в маломинерализованных растворах, к кальциту

Таблица 4. ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ

Минерал	Классификация	Химическая формула	Генезис
Альбит	Каркасовые силикаты (плаггиоклазы)	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Магматический
Анортит	Каркасовые силикаты (плаггиоклазы)	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	Магматический
Кальцит	Простые безводные карбонаты	CaCO <sub>3</sub>	Гипергенный, осадочный, метаморфический
Пирофиллит	Листовые силикаты, группа талька – пирофиллита	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	Метаморфический, гидротермальный
Гематит	Простые окислы, ряд железа	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гипергенный, метаморфический
Гетит	Простые окислы, ряд железа	HFeO <sub>2</sub>	Гипергенный, метаморфический
Гиббсит (гидроаргиллит)	Простые окислы, ряд алюминия	Al(OH) <sub>3</sub>	Гипергенный, гидротермальный
Иллит (гидромусковит)	Листовые силикаты, группа гидрослюд	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [(Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]nH <sub>2</sub> O	Гипергенный
Каолинит	Листовые силикаты, группа серпентина – каолинита	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	Гипергенный, гидротермальный

Таблица 5. ИНДЕКС НАСЫЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ОТНОСИТЕЛЬНО НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

№ опыта	Альбит	Анортит	Кальцит	Fe(OH) <sub>3</sub>	Гематит	Гетит	Иллит	Гиббсит	Каолинит	Пирофиллит
1	-8,9	-7,4	-0,7	1,6	17,0	7,4	-6,6	0,6	-1,2	-2,1
2	-8,0	-7,4	-0,5	1,8	17,4	7,7	-6,3	0,1	-1,6	-1,8
3	-6,2	-5,6	-0,1	1,8	17,5	7,7	-3,8	0,4	-0,1	0,7
4	-7,0	-6,2	-0,4	1,8	17,4	7,7	-4,5	0,2	-0,4	0,5
5	-5,5	-5,4	-1,3	-2,4	9,0	3,5	-0,7	1,6	4,3	7,0
6	-9,6	-7,3	-1,5	1,5	16,8	7,4	-6,5	1,1	-0,7	-1,8
9	-4,6	-5,4	-1,8	-1,9	9,9	3,9	-0,9	1,2	4,0	7,2

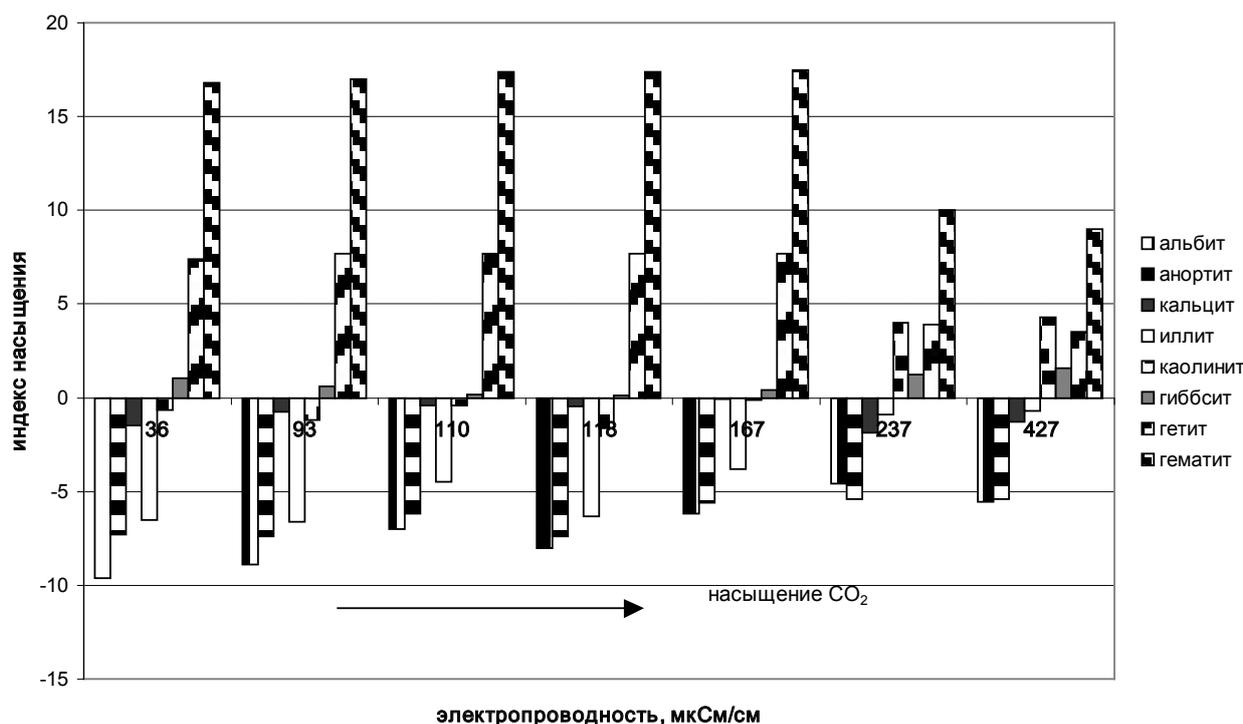


Рис. 5. Степень насыщения опытных растворов (SI) относительно некоторых минералов в зависимости от количества растворенных солей

(рис. 5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания является результатом неравновесности вод с первичными алюмосиликатами, а углекислый газ служит ключевым фактором в изменении равновесных условий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система вода – порода обладает многими свойствами и механизмами взаимодействия. Главный среди них – внутреннее противоречие равновесно-неравновесного ее состояния,

## ЛИТЕРАТУРА

**Бородулина Г. С.** Флюидные включения в минералах как составляющая часть водорастворимого комплекса кристаллических пород // Методика исследований и гидрогеологическая зональность подземных вод Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 11–36.

**Водные ресурсы** Республики Карелия и пути их использования для питьевого водоснабжения. Опыт карельско-финляндского сотрудничества / Ред. Н. Филатов и др. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. 263 с.

определяющее движущую силу взаимодействия между водой и первичной породой. Система вода –  $\text{CO}_2$  – первичные алюмосиликаты является одной из важнейших среди базовых в истории развития Земли. Однако геохимия и формирование химического состава подземных вод зоны гипергенеза остаются слабо изученными. Метод водных вытяжек является очень упрощенной моделью взаимодействия породы с водой, но, тем не менее, позволяет выяснить направленность выветривания породы и оценить ее как источник поступления химических элементов.

**Драйвер Дж.** Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.

**Шварцев С. Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза М.: Недра, 1998. 366 с.

**Parkhurst D. L., Appelo C. A. J.** User's guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Denver, Water-Resources Investigations Report 99-4259. 1999.