

УДК 556.332.46

А.Л. Лебедев¹

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИПСА ИЗ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПЕСЧАНИКОВ

При экспериментальном исследовании скорости выщелачивания гипса из порового пространства песчаника в лабораторных условиях выявлена область с повышенным содержанием доломита (за счет доломитизации кальцита в периферийной части блока), с минимальными значениями содержания гипса и максимальными — общей пористости пород, т.е. в сравнении с центральной частью. Показано, что процесс выщелачивания из блоков пород в прибрежной зоне р. Кафирниган определяется двумя последовательными стадиями: 1) выщелачиванием из области доломитизации (медленная стадия) и 2) выщелачиванием из области с фоновым содержанием доломита и кальцита (быстрая). Среднее значение коэффициента диффузии ионов Ca^{2+} во второй области на 70% выше, чем в первой.

Ключевые слова: гипс, выщелоченный слой, песчаник, доломитизация кальцита, коэффициент диффузии, общая пористость.

In experimental studies rate leaching gypsum from the pore space of the sandstone revealed a zone with higher content of dolomite (due dolomitization calcite in the peripheral region of the block), with minimum values of the gypsum content and maximum — total porosity. It is shown that the leaching process from rock blocks of the coastal zone Kafirnigan River defined by two successive stages: 1) leaching of dolomitization zone (the slowest) and 2) in the field with the background values of dolomite and calcite (fast). The average value coefficient of Ca^{2+} ions diffusion in the second region ~70% higher than in the first.

Key words: gypsum, leached layer, sandstone, coefficient of diffusion, total porosity.

Введение. В трещиноватых загипсованных породах гипс заполняет трещинное пространство между блоков в виде прослоев и (или) поровый объем блоков. Фильтрация осуществляется главным образом в трещинах, сформированных по контактам прослоев со стенками блоков, а при их дальнейшем растворении и вымыве (или при их отсутствии) — в трещинном пространстве между блоками.

При таких условиях задачи схематизации процессов растворения и выщелачивания гипса в моделях массопереноса основаны на физико-химических характеристиках растворения поверхности прослоя и выщелачивания гипса из порового объема блока.

По данным предыдущих исследований автора [Лебедев и др., 2003], установлено, что в результате эпигенеза могут формироваться области с разными значениями величины общей пористости пород (n') во внутреннем пространстве блоков. В этих условиях процесс выщелачивания гипса имеет стадийный характер.

Цель работы — определение параметров скорости выщелачивания гипса из порового пространства блока для каждой стадии этого процесса. Вопросы терминологии и классификации процесса выщелачивания обсуждены в работе [Лебедев и др., 2003].

Теоретические предпосылки. В результате процесса растворения гипса на поверхности блока бу-

дет формироваться выщелоченный слой, внутренний край которого перемещается от поверхности блока к его центру (загипсованная порода, рис. 1). С определенного момента скорость выщелачивания практически перестает зависеть от скорости потока в трещине и определяется диффузионным выносом массы растворенного гипса через выщелоченный слой в объем фильтрующегося раствора. Основная характеристика скорости выщелачивания в этих условиях — коэффициент диффузии реагентов и продуктов реакции растворения гипса (D) в поровом пространстве блока, значение которого зависит от состава и концентрации фильтрующегося раствора, его температуры, величины n' и содержания гипса в породе (m , масс.%). Область доломитизации кальцита (песчаник, N_1kf_1) в периферийных частях блоков характеризуется более высокими значениями n' (приблизительно на 10%) и низкими значениями m , чем в центральной части, т.е. с фоновым содержанием минералов.

Уравнение скорости выщелачивания ионов Ca^{2+} при растворении гипса в поровом пространстве пород с учетом увеличивающейся толщины выщелоченного слоя имеет следующий вид [Лебедев и др., 2003]:

$$\frac{dC}{dt} = D\rho n \left(\frac{S}{V} \right)^2 \frac{C_m - C}{C - C_0}, \quad (1)$$

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод; e-mail: aleb.104a@yandex.ru

где V — объем раствора; S — площадь поверхности выщелачивания; C_m , C_0 — концентрация продуктов реакции растворения гипса в растворе, насыщения и на момент времени t соответственно ($C = C_0$ при $t = 0$); ρ — плотность гипса; n — пористость породы (без гипса), в которой гипс первоначально заполняет все поры, т.е. его плотность в породе — ρn . Результат интегрирования (1) — уравнение прямой линии в координатах $F_1 - t$ [Лебедев и др., 2003]:

$$F_1 = (C_m - C_0) \ln \frac{C_m - C_0}{C_m - C} - (C - C_0) = D \rho n \left(\frac{S}{V} \right)^2 t, \quad (2)$$

а при $C_0 = 0$ ($t = 0$)

$$F_2 = (C + C_m) \ln \frac{C_m - C}{C_m} = -D \rho n \left(\frac{S}{V} \right)^2 t. \quad (3)$$

Экспериментальная установка (рис. 1) представляла собой термостатированную ячейку цилиндрической формы. Раствор перемешивался погружной мешалкой. Кинетические кривые регистрировались на самописце КСП-4 с помощью метода кондуктометрии. Образцы для опытов отобраны из керна скважин в районе р. Кафирниган (Республика Таджикистан). Опыты продолжались от нескольких дней до 1–2 недель и заканчивались отбором проб раствора для определения концентрации ионов Ca^{2+} ($C_{\text{Ca}^{2+}}$). В ночное время все приборы выключали. Основой для обработки каждого опыта послужила численная зависимость $C_{\text{Ca}^{2+}}(t)$. Для модели (1) в зависимости от условий проведения опытов ($C_0 = 0$ или $C_0 \neq 0$) строился график в соответствующих координатах ($F_2(t)$ или $F_1(t)$ соответственно) и методом наименьших квадратов определялись значения углового коэффициента этой зависимости (B), т.е. значения D ($D = BV^2/(\rho n S^2)$) для выражения (3) или (2) соответственно. Более подробно установка и методика

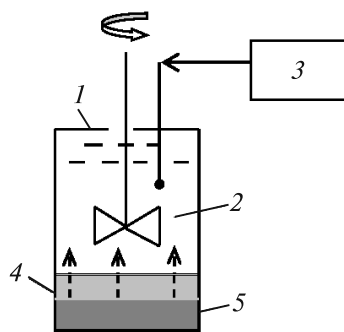


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — термостатированная ячейка ($V = 87$ мл, $S = 9,62$ см²), 2 — мешалка, 3 — приборы регистрации величины электрического сопротивления раствора (ζ). Закрашенные участки — опытный образец (среднезернистый коричневый песчаник, $N_{\text{I}k\text{f}_1}$), с зонами: 4 — зона

полного выщелачивания гипса из порового пространства (выщелоченный слой толщиной 0,1–0,2 см), 5 — зона, в которой гипс заполняет поровый объем (загипсованная порода). В периферийных частях блока (при доломитизации кальцита) — $m = 1 \div 2\%$, в центральных (при фоновом содержании кальцита и доломита) $m = 4 \div 5\%$. Вертикальные стрелки — диффузия реагентов и продуктов реакции растворения гипса в поровом пространстве выщелоченного слоя

проведения опытов описаны в работах [Лебедев, 2015; Лебедев и др., 2003].

Результаты исследований и их обсуждение.

В опытах с образцами из центральных частей блока опробована большая часть области протекания процесса выщелачивания гипса, т.е. максимальные значения концентрации ионов Ca^{2+} в растворе попадают в диапазон 60–90% от концентрации насыщения (опыты 1–3, 5, рис. 2). А в опытах с образцами из периферийных частей блоков — только начальная стадия выщелачивания (не более 40% от концентрации насыщения; опыты 4, 6–8).

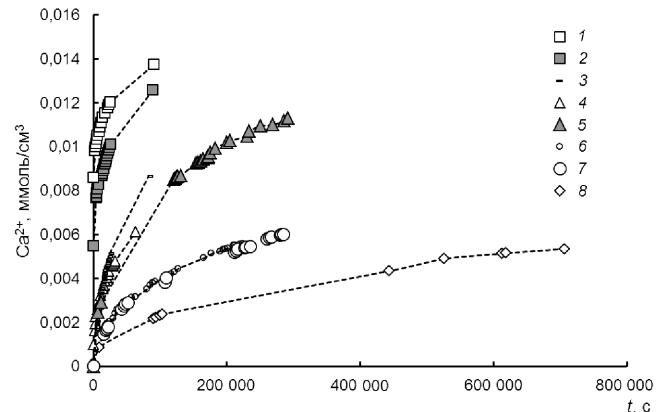


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Ca^{2+} от t . Поддерживались условия открытой (к воздуху) системы (опыты 1–8) с водой из р. Кафирниган (4; 20 °C; $C_m = 0,0152$ ммоль/см³) и с биdistиллированной водой (1–3, 5–8; 25 °C; $C_m = 0,0151$ ммоль/см³). Начальная концентрация ионов Ca^{2+} в растворе (C_0 , ммоль/см³): 1 — 0,00859; 2 — 0,0055; 3 — 0; 4 — 0,001; 5 — 0; 6 — 0,0002; 7 — 0,00003; 8 — 0

Обработка опытных данных (рис. 3, 4) показала, что использование уравнения (1) в качестве модели процесса выщелачивания гипса из порового пространства блока фактически оправдано для всего периода времени проведения эксперимента. Значения углового коэффициента теоретических прямых, рассчитанные для опытов с образцами из центральных (1–3) и периферийных (6–8) частей блоков ($5,03 \div 6,32 \cdot 10^{-8}$ ммоль/(см³·с) и $(1,85 \div 5,86) \cdot 10^{-9}$ ммоль/(см³·с) соответственно, различаются приблизительно на порядок. По данным опыта 5 (рис. 3, центральная часть) получено более низкое значение — $3,33 \cdot 10^{-8}$ ммоль/(см³·с), по-видимому состав этого образца характеризуется величиной $m < 4\%$. В опыте 4 (рис. 4, периферийная область) аномально высокое значение ($1,18 \cdot 10^{-8}$ ммоль/(см³·с)), вероятно, объясняется использованием раствора (природная вода из р. Кафирниган, 20 °C), более агрессивного к гипсу.

Значения коэффициента диффузии (D) для периферийных частей блока ($m = 1 \div 2\%$) попадают в диапазон $(0,56 \div 3,57) \cdot 10^{-6}$ см²/с, а для центральных ($m = 4 \div 5\%$) — $(6,13 \div 9,63) \cdot 10^{-6}$ см²/с, средние значения составили $2,05 \cdot 10^{-6}$ и $7,59 \cdot 10^{-6}$ см²/с соответственно. Для подобных условий по данным других исследований характерный диапазон значений — $D \approx (2 \div 9) \cdot 10^{-6}$ см²/с [Лебедев, 2015].

Наиболее достоверны результаты обработки данных, полученных в опытах 1–4 (рис. 3, 4), так как именно по результатам этих опытов установлено соответствие рассматриваемой модели (1) протеканию процесса выщелачивания для большей части области реакции (до 90%) при минимальном числе остановок приборов регистрации величины ζ и мешалки.

Заключение. В блоках пород (прибрежная зона р. Кафирниган), сложенных среднезернистым песчаником (N_1kf_1), области с повышенным содержанием доломита (периферийные части блока) характеризуются минимальными значениями содержания гипса и максимальными — общей пористости пород.

Процесс выщелачивания гипса из порового пространства блоков определяется двумя последовательными стадиями: 1) выщелачиванием из области доломитизации и 2) выщелачиванием из области с фоновыми содержаниями доломита (или кальцита), первая стадия наиболее медленная, вторая — быстрая. Среднее значение коэффициента диффузии ионов Ca^{2+} во второй области составляет $7,59 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, или на 70% больше, чем в первой области (25 °С, бидистиллированная вода).

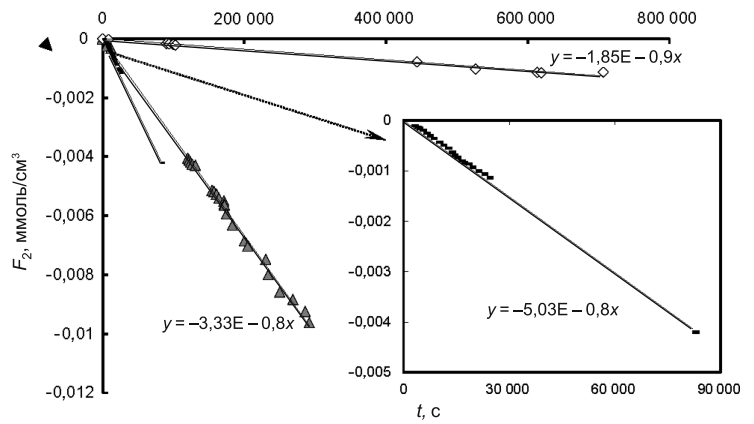


Рис. 3. Зависимость F_2 от t (обозначения см. на рис. 2)

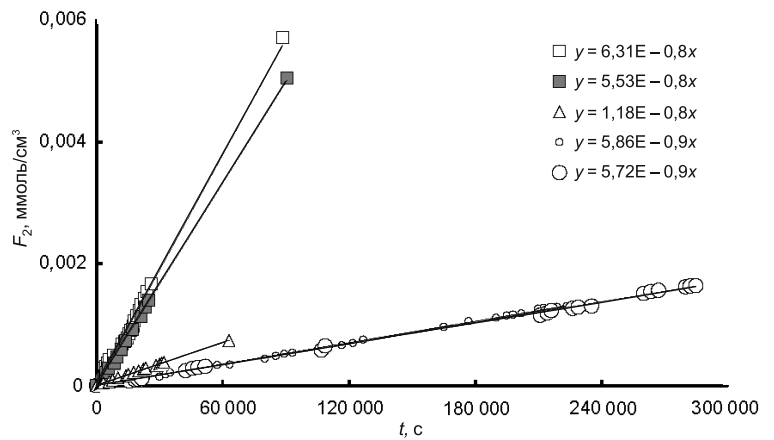


Рис. 4. Зависимость F_1 от t (обозначения см. на рис. 2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015. № 9. С. 828–841.
 Лебедев А.Л., Лехов А.В., Соколов В.Н., Свиточ Н.А. Скорость выщелачивания гипса из порового простран-

ства песчаников // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология, Геокриология. 2003. № 5. С. 438–447.

Поступила в редакцию
06.04.2016