

УДК 551.435.82

ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АГРЕССИИ КАРСТОВЫХ ВОД В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Мохонько В.І.

THE ESTIMATION AND FORECASTING CARBON DIOXIDE AGGRESSION KARST WATERS IN INFLUENCE ZONES INDUSTRIAL FACILITIES

Mokhonko V.I.

В статье на основании экспериментальных исследований скорости растворения карбоната кальция предложен метод оценки углекислотной агрессии карстовых вод, позволяющий прогнозировать развитие мело-мергельного карста на территориях с высокой техногенной нагрузкой. По методу Ланжелье проведена оценка углекислотной агрессии карстовых вод в зонах влияния химического предприятия и накопителя промышленных отходов.

Ключевые слова: мело-мергельный карст, активизация, скорость растворения, карбонат кальция, техногенная нагрузка, углекислотная агрессия, индекс Ланжелье.

Введение. Активизация экзогенных геологических процессов в условиях высокой техногенной нагрузки на геологическую среду создает значительные трудности при хозяйственном освоении и использовании территорий их развития, а также требует разработки и применения новых методов наблюдения, оценки и прогнозирования. На территории Украины наиболее широкое распространение получил карстовый процесс – процесс растворения и выноса горных пород подземными водами, приводящий к формированию особых карстовых форм рельефа – пещер, воронок и т.п., охватывающий отложения разного возраста и состава на площади, занимающей более 60% территории Украины, в том числе более 60% территории Луганской области.

Геолого-экологическая роль карста и особенности развития карстовых регионов характеризуются большим разнообразием в зависимости от условий и факторов карстогенеза и их проявления в конкретной геологической обстановке. Активизация карстовых процессов, зачастую вызванная промышленным освоением регионов их развития, способствует ухудшению и истощению ресурсов подземных и поверхностных вод, деградации растительных сообществ, изменению ландшафтов. Кроме того, техногенная активизация карстовых процессов на территориях с

высоким уровнем промышленного освоения создает потенциальную угрозу для устойчивости гидротехнических сооружений, фундаментов зданий, инженерных коммуникаций и может привести не только к значительному материальному ущербу, но и к катастрофическим последствиям вследствие аварий на промышленных предприятиях, расположенных на закарстованных территориях.

1. Анализ методов определения интенсивности карбонатной агрессии карстовых вод. При организации мониторинга карстового процесса необходимо решать целый ряд вопросов, одним из которых является оценка и прогнозирование агрессивных свойств карстовых вод по отношению к вмещающим породам при техногенном изменении их состава.

При развитии карбонатного карста преобладающим является гидрокарбонатное растворение CaCO_3 , обусловленное присутствием в природной воде различных форм угольной кислоты ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$), соотношение между которыми контролируют величину pH раствора. В природных водах диапазон $6,4 < \text{pH} < 10,3$ отвечает полю преобладающей активности гидрокарбонат-иона HCO_3^- ; при $\text{pH} < 6,3$ доминирующей становится активность недиссоциированных молекул H_2CO_3 ; при $\text{pH} > 10,3$ преобладающей формой становится карбонат-ион CO_3^{2-} [1].

Концентрация в природных водах недиссоциированных молекул H_2CO_3 составляет обычно лишь доли процента от общего количества свободной углекислоты, под которой понимают сумму $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$. Поэтому без заметной погрешности можно принять, что концентрация свободной углекислоты соответствует концентрации CO_2 . Свободная углекислота, находящаяся в растворе в концентрации, превышающей равновесную, является агрессивной углекислотой. Соответственно, воду, содержащую CO_2 в

концентрации, превышающей равновесную, называют агрессивной.

Таким образом, угольная кислота в присутствии CaCO_3 может находиться в водном растворе одновременно в виде:

- 1) гидрокарбоната кальция;
- 2) добавочной, или равновесной, уголекислоты, необходимой для поддержания концентрации гидрокарбоната кальция в растворе;
- 3) избыточной (агрессивной) уголекислоты, способствующей растворению CaCO_3 и определяющей интенсивность карбонатной агрессии.

Как отмечалось в монографии Д. С. Соколова [2], введенное И. Тильмансом и О. Геблейном понятие агрессивной уголекислоты как показателя агрессивности вод по отношению к карбонатным соединениям является общепринятым, однако, используемый для ее определения метод Гейера позволяет установить карбонатную агрессию природных вод лишь для условий закрытых равновесных систем и неприменим для открытых систем. Главной же задачей при прогнозировании карбонатного карстонега является оценка агрессивности карстовых вод с учетом многообразия условий, существующих в открытых системах как в природной, так и в техногенно измененной обстановке.

Склонность растворов к растворению или осаждению CaCO_3 при различной температуре и химическом составе можно установить, определив концентрацию равновесной уголекислоты по формуле И.Э. Апелцина [1]:

$$[\text{CO}_2]_{\text{равн}} = \frac{K_2}{K_1 \cdot \text{ПП}_{\text{CaCO}_3}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot f_{\text{Ca}} \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}], \quad (1)$$

где K_1, K_2 – термодинамические константы первой и второй степени диссоциации угольной кислоты; $\text{ПП}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция; $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ и f_{Ca} – коэффициенты активности соответствующих ионов; $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрации соответствующих ионов, определенные аналитически.

Возможность качественного определения склонности воды к растворению или осаждению CaCO_3 дает сравнение равновесной концентрации CO_2 с концентрацией, определенной аналитически или вычисленной по формуле:

$$[\text{CO}_2] = \frac{a\text{H}^+ \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{K_1}, \quad (2)$$

где $a\text{H}^+$ – активность ионов водорода.

Учитывая вышеизложенное, при прогнозировании карбонатного карстонега предлагается в качестве показателя карбонатной агрессии карстовых вод использовать индекс Ланжелье (J), который широко применяется на практике как показатель интенсивности карбонатной агрессии вод хозяйственно-питьевых и

производственных водопроводных систем и как индикаторный параметр, характеризующий агрессивность воды наряду с концентрацией O_2 и суммой концентраций хлоридов и сульфатов [3].

Оценка отклонения уголекислотной системы воды от равновесного состояния по методу Ланжелье производится путем сравнения измеренной (фактической) величины pH с величиной $\text{pH}_S - \text{pH}$ равновесного насыщения:

$$J = \text{pH} - \text{pH}_S. \quad (3)$$

При $\text{pH} < \text{pH}_S$ ($J < 0$) вода склонна к растворению карбонатных отложений (агрессивна), при $\text{pH} > \text{pH}_S$ ($J > 0$) вода склонна к образованию карбонатных отложений, при $\text{pH} = \text{pH}_S$ ($J = 0$) вода не склонна ни к одному из этих процессов, то есть стабильна.

Величина pH_S может быть определена по формуле, представленной И. Э. Апелциным символически в следующем виде [1]:

$$\text{pH}_S = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(P), \quad (4)$$

где $f_1(t) = \text{p}K_2 - \text{pPP}_{\text{CaCO}_3}$ – функция температуры воды; $f_2(\text{Ca}^{2+}) = \lg(\text{Ca}^{2+})$ – функция содержания в воде катионов кальция; $f_3(\text{Щ}) = \lg(\text{Щ})$ – функция щелочности воды; $f_4(P) = 2,5 \sqrt{\mu}$ – функция общего солесодержания.

2. Материалы и результаты исследований.

С целью установления возможности использования индекса Ланжелье в качестве показателя карбонатной агрессии была определена корреляционная зависимость наблюдаемых констант скорости растворения CaCO_3 в загрязненных отходами содового производства подземных водах от индекса насыщения Ланжелье.

В качестве модельных растворов использовались природная вода, отобранная из верхнемелового мело-мергельного горизонта (проба 1), фильтрат дистиллерной суспензии из накопителей предприятия по производству кальцинированной соды ОАО «Лиссода» (проба 5) и смеси природной воды и дистиллерной суспензии в соотношении 9:1, 3:1 и 1:3 (пробы 2, 3, 4 соответственно). Соотношение природной воды и фильтрата дистиллерной суспензии подбиралось таким образом, чтобы состав модельных растворов был близок к составу проб воды, отобранных из наблюдательных скважин ОАО «Лиссода».

Определение констант скорости растворения модельных растворов проводилось следующим образом. В термостатированные стаканы опускались вырезанные из мела пластины диаметром 0,033 м и высотой 0,005 м, затем в них приливались модельные растворы объемом 0,00005 м³ в соотношении жидкое:твердое – 10:1. Через равные промежутки времени (15 минут) растворы перемешивались, отбиралась проба, в которой по стандартной методике определялась концентрация ионов Ca^{2+} . По результатам измерений вычислялись приращения концентрации ионов Ca^{2+} во времени.

Исследования проводились при температуре 18°C. Результаты измерений обрабатывались по известным кинетическим уравнениям [4]. По результатам обработки экспериментальных данных строились графические зависимости значения аппроксимирующей функции от времени. По тангенсу угла наклона аппроксимирующих прямых к оси t определялось численное значение наблюдаемых констант скоростей соответствующих механизмов растворения.

Константы скорости растворения CaCO_3 в модельных растворах, полученные для температуры 18 °С, и результаты расчета индекса Ланжелье по формулам (3, 4) приведены в таблице, а зависимость константы скорости растворения CaCO_3 от индекса насыщения Ланжелье – на рис.

Т а б л и ц а
Константы скорости растворения CaCO_3
и индексы Ланжелье (J) модельных растворов

Номер пробы	Численное значение константы k , с^{-1}	Индекс Ланжелье J
1	$3,1 \cdot 10^{-7}$	-0,06
2	$6,41 \cdot 10^{-7}$	-0,36
3	$1,49 \cdot 10^{-6}$	-2,67
4	$1,36 \cdot 10^{-6}$	-2,09
5	$3,83 \cdot 10^{-7}$	-0,17

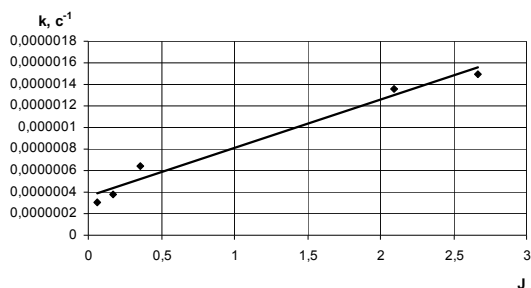


Рис. Зависимость константы скорости растворения CaCO_3 от индекса Ланжелье

3. Обсуждение результатов. Прямая корреляционная зависимость численных значений индекса Ланжелье от рассчитанных констант растворения (отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей прямой составляет 97,5%) (рис. 1) позволяет использовать индекс Ланжелье в качестве показателя, характеризующего карбонатную агрессию карстовых вод

Численные значения индекса Ланжелье (см. табл. 1) показывают, что наиболее агрессивными по отношению к мело-мергельным породам являются пробы 3 и 4, представляющие собой смеси фильтрата дистиллерной суспензии и природной воды в соотношении 1:3 и 3:1. Содержание углекислоты в пересчёте на HCO_3^- составляет в этих пробах 261,5 мг/л и 760,5 мг/л соответственно и значение pH равно соответственно 7,43 и 7,89 (слабощелочная реакция). Природная вода

верхнемелового горизонта, имея значение pH = 6,95 и низкую концентрацию ионов HCO_3^- , слабо склонна к растворению карбонатов. Фильтрат дистиллерной жидкости содержит большую концентрацию (1010 мг/л) угольной кислоты в пересчёте на HCO_3^- , но значение pH = 9,37 (щелочная) и, следовательно, также обладает незначительной агрессией по отношению к мело-мергельным породам.

С целью подтверждения полученных результатов, а также с целью оценки и прогнозирования развития карстового процесса в мело-мергельных отложениях Северодонецкой равнины на территории Рубежанско-Северодонецкой агломерации было проведено определение карбонатной агрессии карстовых вод мело-мергельного горизонта по методу Ланжелье в зонах влияния химического предприятия ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» и накопителя жидких отходов производства кальцинированной соды ОАО «Лиссода». Индекс Ланжелье рассчитывался по данным гидрохимических анализов проб воды, отобранных из девяти наблюдательных скважин ОАО «Лиссода», расположенных в зоне влияния накопителя, четырнадцати наблюдательных скважин ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», а также водозаборной скважины, расположенной вне зон влияния указанных промышленных объектов.

Результаты расчетов карбонатной агрессии подземных вод по методу Ланжелье показали, что практически на всей территории влияния накопителей жидких отходов производства кальцинированной соды «Лиссода» вода мело-мергельного водоносного горизонта агрессивна по отношению к вмещающим породам. Исключение составляют пробы воды, отобранные из скважин 86К и 1449н, расположенных в непосредственной близости от очагов фильтрации жидких отходов из накопителей, и практически не отличающиеся по составу от дистиллерной суспензии. Из четырнадцати скважин, расположенных на промышленной площадке ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» в шести скважинах вода стабильна, в четырех - агрессивна и в четырех - склонна к образованию карбонатных отложений. Такие различия в характеристике карбонатной агрессии карстовых вод на промышленной площадке ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» могут быть объяснены тем, что скважины расположены на территориях влияния отдельных цехов предприятия, сточные воды которых имеют разный химический состав и, соответственно, различные агрессивные свойства по отношению к карбонатным отложениям. Вода из водозаборной скважины, расположенной за пределами зон влияния промышленных объектов, характеризуется как стабильная.

Выводы. Использование метода Ланжелье позволяет с достаточно высокой степенью

достоверности оценивать и прогнозировать агрессивные свойства карстовых вод по отношению к вмещающим породам при техногенном изменении их состава, а также оконтуривать площади техногенной активизации карстового процесса, вызванной поступлением в карстовые горизонты промышленных сточных вод.

Литература

1. Кучеренко Д. И. Обратное водоснабжение (системы водяного охлаждения) / Д. И. Кучеренко, В. А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.
2. Соколов Д. С. Основные условия развития карста / Д. С. Соколов. – М. : Госгеолтехиздат, 1962. – 322 с.
3. Аксельруд Г. А. Растворение твердых тел / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М. : Химия, 1977. – 272 с.
4. Гуринович А. Д. Системы питьевого водоснабжения с водозаборными скважинами: Планирование, проектирование, строительство и эксплуатация: Монография / А. Д. Гуринович. – Минск : УП «Технопринт», 2004. – 244 с.

References

1. Kucherenko D. I. Oborotnoe vodospabzhenie (sistemi vodyanogo ohlazhdeniya) / D. I. Kucherenko, V. A. Gladkov. – M. : Stroyizdat, 1980. – 168 s.
2. Sokolov D. S. Osnovnie usloviya razvitiya karsta / D. S. Sokolov. – M. : Gosgeoltekhizdat, 1962. – 322 s.
3. Akselrud G. I. Rastvorenie tverdykh tel / G. I. Akselrud, A. D. Molchanov. – M. : Himiya, 1977. – 272 s.
4. Gurinovich A. D. Sistemi pityevogo vodospabzheniya s vodozabornimi skvazhinami : Planirovanie, proektirovanie, stroitelstvo i ekspluatatsiya : Monografiya / A. D. Gurinovich. – Minsk : UP «Tehnoprint», 2004. – 244 s.

Мохонько В.І. Оцінка і прогнозування вуглекислотної агресії карстових вод у зонах впливу промислових об'єктів

У статті на підставі експериментальних досліджень швидкості розчинення карбонату кальцію запропоновано метод оцінки вуглекислотної агресії карстових вод, що дозволяє прогнозувати розвиток крейдо-мергельного карсту на територіях з високим рівнем техногенного навантаження. За методом Ланжельє проведена оцінка вуглекислотної агресії карстових вод у зонах впливу хімічного підприємства і накопичувача промислових відходів.

Ключові слова: крейдо-мергельний карст, активізація, швидкість розчинення, карбонат кальцію, техногенне навантаження, вуглекислотна агресія, індекс Ланжельє.

Mokhonko V.I. The estimation and forecasting carbon dioxide aggression karst waters in influence zones industrial facilities

In this paper on the basis experimental studies of the dissolution rate of calcium carbonate a method of estimation the aggression of the carbonate karst water is suggested. The method allows predicting the development of the chalk-marly karst in areas with high technogenic load. The carbon dioxide aggression karst waters in the zones of influence of the chemical enterprise and industrial waste storage been evaluated by the method of Langelier.

Keywords: chalk-marly karst, intensification, dissolution rate, calcium carbonate, technogenic load, carbon dioxide aggression, index Langelier.

Мохонько Вікторія Іванівна – к. геол. н, доцент кафедри технології неорганічних речовин, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), maxvika@rambler.ru

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 19.11.2014