

УДК 255.29.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ МЕЛА В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ КАРСТОВЫХ ВОД

Мохонько В.И.

THE RESEARCHING CHALK DISSOLUTION MECHANISM IN POLLUTED KARST WATER

Mokhonko V.I.

Рассмотрены характерные особенности мела и меловых отложений. Исследован механизм растворения мела в растворах разного состава при разных температурах. Определены константы скорости растворения мела для условий развития мелового карста в зоне влияния накопителей промышленных отходов. Обоснована необходимость систематического изучения мелового карста с целью предотвращения негативных последствий его активизации на территориях с высокой техногенной нагрузкой.

Ключевые слова: мел, мело-мергельные отложения, растворение, константа скорости растворения, карстовые воды, загрязнение, накопитель

Введение. Карстовый процесс в мело-мергельных отложениях верхнемелового возраста охватывает более 60% площади Луганской области, геологическая среда которой несет значительную техногенную нагрузку. Карст представляет собой сложную гидродинамическую систему, нарушение равновесия в которой может произойти даже при незначительных внешних воздействиях, таких как поступление загрязненных стоков, водоотведение, водозабор, изменение поверхностного стока. Активизация карстового процесса влечет за собой материальные затраты, а в некоторых случаях может вызвать катастрофические последствия, что предопределяет необходимость его систематического изучения, контроля и оценки. Особое внимание следует уделять исследованию мелового карста как наиболее чувствительному к внешним, в том числе техногенным воздействиям и наименее изученного вида карбонатного карста.

Целью проводимых исследований является изучение механизма растворения мела в растворах разного состава, имитирующих загрязненные промышленными стоками карстовые воды, выявление основных факторов, влияющих на кинетику растворения мела и установление лимитирующей стадии процесса растворения.

Изложение основных материалов. В комплекс мело-мергельной толщи верхнемелового возраста Воронежской антеклизы входят различные литологические разности: писчий мел, мел с разными примесями, песчаный мел, мергели разной степени карбонатности, мелоподобные карбонатные опоки, трепел, известковистые пески. Вполне понятно поэтому, что в составе такой толщи имеются большие различия в содержании наиболее растворимых частей пород – углекислого кальция, а также составляющих их структурных элементов – порошкообразного кальцита и кальцитовых органических остатков.

Мел – типичная карбонатная порода, состоящая на 90–98 % из CaCO₃. Главными компонентами мела являются кокколитофориды (10–75 %) диаметром 2–5 мк, фораминиферы (5–40 %) и мелкозернистый кальцит (5–60 %) с диаметром зёрен 2–10 мк. Обычна незначительная примесь глинистых минералов.

Мел заметно отличается от других карбонатных пород по своим физико-химическим свойствам. Он характеризуется незначительной твёрдостью и слабой цементацией составляющих её частиц. Характерными особенностями мела являются относительно «рыхлое» сложение при общей пористости более 40%, высокая природная дисперсность, малая гигроскопичность (3 % и менее), слабая морозоустойчивость, незначительные химическая стойкость и механическая прочность, которая в условиях обводнённости резко снижается. Мелу присуща значительная пористость и сравнительно высокая естественная влажность. Водопроницаемость меловых пород ничтожна и для плотного мела составляет примерно 10⁻⁵-10⁻⁶ см/сек. Заметные коррективы в химический состав мело-мергельных пород вносят процессы химической денудации и физического выветривания. Мел с высокой естественной влажностью легко разжижается под давлением и воздействием разных механизмов. В результате процессов химического растворения, протекающих в небольших по

размерам несообщающихся трещинах, происходит разуплотнение углекислого кальция, который после испарения воды оседает в этих трещинах в виде тонкодисперсной мучнистой массы. По химическому составу плотный и разжиженный мел сходны, и тот и другой состоят из чистого углекислого кальция, однако величина нерастворимого остатка разжиженного мела (3,3%) в шесть раз больше, чем у плотного мела [1].

Особенности литологического и химического состава, а также физико-химические свойства мела предопределяют особенности развития мелового карста и закарстованности толщ мело-мергельных отложений.

Площадь развития карста в меловых отложениях верхнемелового комплекса занимает центральную и северо-восточную часть Северскодонецкой террасированной равнины, расположенной между южными отрогами Среднерусской возвышенности и северными отрогами главного Донецкого водораздела. Карстующиеся породы относятся к туронскому, коньякскому, сантонскому, каспанскому и маастрихтскому ярусам.

К верхней части мело-мергельной толщи приурочено месторождение подземных вод, характеризующееся высокой водообильностью, хорошим качеством воды и являющееся основным источником питьевого и промышленного водоснабжения региона. Эксплуатируемый водоносный горизонт гидравлически связан с водоносным комплексом верхнечетвертичных и современных аллювиальных и плиоцен-среднечетвертичных отложений повсеместного распространения, техногенным горизонтом спорадического распространения, приуроченного к промышленным площадкам предприятий, а также накопителям отходов и с поверхностными водами. Он характеризуется безнапорным или малонапорным режимом. Величина напора изменяется от 5 до 40 м. По составу воды верхнемелового горизонта в ненарушенных условиях гидрокарбонатные кальциевые, с минерализацией 0,2-0,5 г/дм³ и общей жесткостью 2,5-5 мг-экв./дм³.

По условиям защищенности водоносный горизонт трещинно-карстовой зоны является условно защищенным от инфильтрации загрязненных стоков с поверхности на водораздельных пространствах и незащищенным в долинах рек, где зона аэрации мощностью 1-20 м

представлена в основном песками. Зона заиливания также не выдержана по мощности и не служит препятствием для проникновения загрязняющих веществ с поверхности. Отсутствие естественной защищенности подземных вод и высокая многолетняя техногенная нагрузка привели к изменению гидрогеохимического состава подземных вод и способствовали образованию мощных очагов химического и теплового загрязнения, приуроченных к промышленным площадкам предприятий и накопителям промышленных отходов [2].

Предметом настоящих исследований является процесс взаимодействия мела, отобранного из мело-мергельной толщи верхнемелового возраста, с природной водой верхнемелового горизонта, фильтратом дистиллерной суспензии из накопителей ОАО «Лиссода» и растворами, моделирующими состав подземных вод в зоне влияния накопителей высокоминерализованных отходов производства кальцинированной соды. Несмотря на то, что предприятие в настоящее время закрыто, накопители, заполненные отходами производства кальцинированной соды, остаются источником загрязнения подземных вод.

Образцы мела изучались методом рентгенофазного анализа. Исследование проводилось в CuKa излучении на дифрактометре ДРОН-7, результаты обрабатывались с использованием программного комплекса PDWin. Анализ рентгенограмм исследуемых образцов мела показал, что основной фазой в них является кальцит (95-96 %), присутствует арагонит (2-3 %), а также нерастворимые примеси, представленные в основном сульфатами кальция и магния (2-5 %). Незначительное присутствие нерастворимых примесей существенно не влияет на растворимость исследуемых образцов.

В качестве растворителей использовались: природная вода верхнемелового горизонта (проба 1), фильтрат дистиллерной суспензии из накопителей завода по производству кальцинированной соды ОАО «Лиссода» (проба 4) и модельные растворы – смеси природной воды и фильтрата дистиллерной суспензии в соотношении 3:1 и 1:3 (пробы 2, 3). Соотношение природной воды и фильтрата дистиллерной суспензии подбиралось таким образом, чтобы состав модельных растворов был близок к составу воды, отбираемой из наблюдательных скважин, расположенных в зоне влияния накопителей ОАО «Лиссода» (табл.).

Таблица

Составы растворителей, используемых в экспериментах

Номер пробы	Состав, мг/дм ³							pH
	Ca ²⁺	(Na+K) ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	
1	95	114	2,13	390	25	12	4,9	6,95
2	2591	2583	13,1	7901	106,88	111,8	4,41	7,06
3	6975	6286	29,46	19168	229,69	261,5	3,76	7,43
4	25050	24800	111,48	75500	843,78	1010	0,33	9,37

Методика експеримента заключалась в следующем: 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. Соотношение жидкое/твёрдое – 10:1. Через равные промежутки времени (15 минут) растворы перемешивались, отбиралась проба, в которой по стандартной методике определялась концентрация ионов Ca²⁺. По результатам измерений вычислялись приращения концентрации Ca²⁺ во времени. Исследования проводилось при температурах 1,5 °С, 9 °С и 18 °С. Интервал температур был выбран таким образом, чтобы охватить фоновые температуры подземных вод верхнемелового водоносного горизонта и интервал геотемпературной аномалии в зоне влияния накопителей ОАО «Лиссода».

Результаты измерения степени растворения CaCO₃ при разных температурах и в разных по составу модельных растворах обрабатывались по известным кинетическим уравнениям [3]. По результатам обработки экспериментальных данных строились графические зависимости значения аппроксимирующей функции от времени. По тангенсу угла наклона аппроксимирующих прямых к оси τ определялось численное значение наблюдаемых констант скоростей соответствующих механизмов растворения.

Результаты исследований. Интерпретация результатов обработки экспериментальных данных позволила установить, что при температуре 9 °С растворение мела протекает в кинетической области, с разбавлением дистиллерной суспензии в 1,3 раза наблюдаемая константа скорости растворения практически не меняется, а при дальнейшем растворении (до 3-х раз) уменьшается в 1,4 раза. Среднее значение наблюдаемой константы скорости растворения в этих условиях составляет $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Как с ростом, так и с уменьшением температуры наблюдается достаточно сложное изменение механизма и наблюдаемых констант скорости растворения. При температуре 1,5 °С разбавление суспензии приводит к переходу процесса растворения из диффузионной в кинетическую область. Наблюдаемая константа растворения увеличивается в 640 раз. При 18 °С, наоборот, при разбавлении суспензии в 1,3 раза наблюдается переход из кинетической области в диффузионную, а при дальнейшем разбавлении происходит переход в кинетическую область. Константа растворения при разбавлении в этих условиях увеличивается в 5 раз.

Для неразбавленной дистиллерной суспензии повышение температуры от 1,5 °С до 18 °С приводит к переходу механизма растворения из диффузионной области в кинетическую. В этом случае наблюдаемая константа скорости растворения увеличивается в 100 раз. Разбавление дистиллерной суспензии в 1,3 раза и повышение температуры от 9 °С до 18 °С приводит к переходу механизма растворения из кинетической области в диффузионную. При этом величина наблюдаемой константы скорости растворения уменьшается в 1,4 раза.

При разбавлении дистиллерной суспензии в 3 раза так же, как и в неразбавленной дистиллерной суспензии, с повышением температуры наблюдается изменение механизма растворения. Однако имеет место переход из кинетической области в диффузионную. Наблюдаемая константа скорости растворения в этом случае уменьшается в 1,2 раза.

С целью уточнения полученных результатов определялась энергия активации (E) процесса растворения мела при разных температурах и составах модельных растворов. Для этого строилась графическая зависимость константы скорости от обратного значения температуры (рис.).

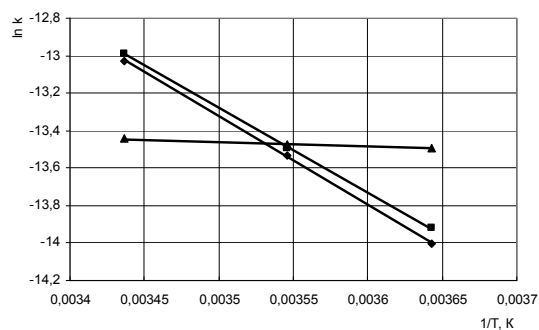


Рис. Зависимость константы скорости растворения CaCO₃ от температуры в аррениусовских координатах
♦ - дистиллерная суспензия; ■ - смесь дистиллерной суспензии и воды в соотношении 3:1; ▲ - смесь дистиллерной суспензии и воды в соотношении 1:3

Численные значения энергии активации показали, что в дистиллерной суспензии и модельном растворе, представляющем собой смесь дистиллерной суспензии и природной воды в соотношении 3:1, процесс протекания реакции растворения лимитируется скоростью химического взаимодействия (энергия активации 39,1 кДж/моль и 37,6 кДж/моль соответственно). При дальнейшем разбавлении дистиллерной суспензии (смесь дистиллерной суспензии и природной воды в соотношении 1:3) происходит изменение механизма реакции, и скорость растворения лимитируется диффузией ионов в растворе. Энергия активации в этом случае составила 2 кДж/моль.

Выводы.

1. Процесс растворения мела в условиях, моделирующих загрязнение трещинно-карстовых вод промышленными отходами, может быть описан уравнением растворения твердых тел, лимитируемого скоростью химического взаимодействия с фронтальным перемещением зоны реакции и уравнением растворения, лимитируемого диффузией растворителя или продукта через слой вновь образовавшейся твердой фазы.

2. Особенности строения и физико-механических свойств мела, а также сложный механизм его растворения в различных условиях свидетельствует о необходимости систематического изучения меломергельного карста в условиях высокой техногенной нагрузки, разработки системы мониторинга, методов оценки и прогнозирования для предотвращения негативных последствий его активизации.

Література

1. Савко А.Д. Литология и фации донеогеновых отложений Воронежской антеклизы / А.Д. Савко, С.В. Мануковский, А.И. Мизин // Тр. НИИ Геологии ВГУ. – Воронеж, 2001. – Вып.3. – 201 с.
2. Аксельруд Г.А. Растворение твердых пород / Г.А. Аксельруд, А.Д.Молчанов. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
3. Мохонько В.И. Эколого-геологические проблемы техногенных карстовых процессов в северо-западном Донбассе / В.И. Мохонько, А.В. Чепижко // Збірник наукових праць НГУ. – Дніпропетровськ: РВК НГУ, 2005. - № 23. – С. 196-203.

References

1. Savko A.D. Lithology i facii doneogenovyh otlozheniy Voronezhskoy anteklizi / A.D. Savko, S.V. Manukovsky, A.I. Mizin // Tr. NI geologii VGU. - Voronezh, 2001. – V. 3. – 201 s.
2. Akselrud G.A. Rastvorenie tverdix porod / G.A. Akselrud, A.D..Molchanov. - M. Chymia, 1977. – 272 s.
3. Mokhonko V.I. Ekolgo-geologicheskie problemi tehnjgennix karstovix prochessov v severo-zapadnom Donbasse / V.I. Mokhon'ko, A.V. Chepizhko // Zbirnik naykovix prace NGU. - Dnipropetrovs'k: RVK NGU, 2005. - № 23. - S. 196-203.

Мохонько В.І. Дослідження механізмів розчинення крейди в умовах забруднення карстових вод.

Розглянуто характерні особливості крейди і крейдових відкладень. Досліджено механізм розчинення крейди в розчинах різного складу при різних температурах. Визначено константи швидкості розчинення крейди для умов розвитку крейдового карсту в зоні впливу накопичувачів промислових відходів.

Обґрунтовано необхідність систематичного вивчення крейдового карсту з метою запобігання негативним наслідкам його активізації на територіях з високим техногенним навантаженням.

Ключові слова: *крейда, крейдо-мергельні відкладення, розчинення, константа швидкості розчинення, карстові води, забруднення, накопичувач.*

Mokhonko V.I. The researching chalk dissolution mechanism in polluted karst water.

The characteristic features of the chalk and chalk sediments. The mechanism of chalk dissolution in solutions of a different composition at different temperatures is explored. The rate constants for the conditions of dissolution of the chalk in the area of influence of industrial waste storage are explored. The necessity of a systematic analysis of the chalk karst has been substantiated for preventing the negative consequences of his intensification more in areas with high development pressure.

Keywords: *chalk, chalk-marly deposits, dissolution, dissolution rate constant, karst water, pollution, industrial waste storage*

Мохонько Вікторія Іванівна – к.геол.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Maxtory2015@mail.ru

Рецензент: **Глікін М. А.** – д.т.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України.

Стаття подана 31.01.2015