

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ГИПСОАНГИДРИТОВ В ВОДЕ ПРИ 25° С. II.

ГИДРАТАЦИЯ АНГИДРИТА

А. Л. Лебедев, И. В. Авилина

Изменения природных условий, связанные с техногенным воздействием на геологическую среду, часто приводят к интенсификации процесса массообмена гипса и ангидрита с подземными водами. В подобных условиях, в районах развития карста процессы растворения и выщелачивания гипсоангидритов могут привести к увеличению проницаемости и пористости пород, а при дисперсном распределении мелких частиц и прослоев ангидрита ($\approx 0.1 \div 2$ см) в глинах – к их набуханию [5].

Считается, что ангидрит растворяется гораздо медленнее, чем гипс. В большей части исследований кинетики реакции растворения гипса в воде предлагается $r=1$ и $k_e \approx (0.6 \div 1) \cdot 10^{-3}$ см/с (25°С) [1]. При растворении ангидрита – $r=2$ и $k \approx (0.39 \div 3.9) \cdot 10^{-6}$ ммоль/(см²с) [5]. Скорость процесса растворения пород целиком сложенных гипсом и ангидритом (т.е. гипсоангидритов) практически не изучалась.

В предыдущем исследовании [3] была предложена модель кинетики растворения гипсоангидритов в воде на основе балансового уравнения:

$$\frac{SR}{V} = \frac{dC}{dt} = \alpha_1(C_{m1} - C) + \alpha_2(C_{m2} - C)^2 - \alpha_3(C - C_{m1})^2 \quad (1)$$

где R – скорость общей реакции растворения; C – концентрация ионов Ca^{2+} в растворе на момент времени t ; C_{m1} , C_{m2} – концентрация насыщения раствора соответственно, относительно гипса и ангидрита; $\alpha_1 = k_1 \xi_1 S_1 / V$, $\alpha_2 = k_2 \xi_2 S_2 / V$, $\alpha_3 = k_3 \xi_1 S_1 / V$ и k – константа скорости реакции, ξ – фактор шероховатости [1], S – площадь поверхности образца, V – объем воды. Нижние индексы 1÷3 характеризуют величины α , C_m , k , ξ и S при растворении гипса, ангидрита и осаждении гипса соответственно. $k_1 = 0.001$ см/с и $\xi_{1,2} \approx 10$. Установка и методика проведения опытов описаны в работе [1].

Предварительный анализ результатов показал удовлетворительную сходимость модельных кинетических кривых вида $C(t)$, построенных по уравнению 1, с опытными данными, а также необходимость уточнения некоторых параметров предложенной модели.

В данной работе представлены результаты определения величин C_{m1} , C_{m2} , S_1 и S_2 . Предварительные расчеты по уравнению (1) указывают на влияние одноименных ионов на растворимость гипса и ангидрита. Так, расчетные параметры оказались сопоставимы с опытными при более низких значениях $C_{m1} = 0.006 \div 0.01$ и $C_{m2} = 0.017 \div 0.018$ ммоль/см³, чем при растворимости только гипса и только ангидрита в воде соответственно, 0.0151 и

0.0194 ммоль/см³. Значение $C_{m2} = 0.0194$ ммоль/см³ выбрано на основании осреднения данных литературных источников, как и $C_{m1} = 0.0151$ ммоль/см³ из работы [2].

Растворимость гипса в воде в условиях его одновременного растворения с ангидритом (25°C). По результатам анализа кинетических кривых в координатах $C - \sqrt{t}$ предполагаемая область насыщения раствора гипсом - $C_{m1} = 0.01 \div 0.012$ ммоль/см³. Согласно данным расчетов на основе принципов равновесной термодинамики величина $C_{m1} = 0.012$ ммоль/см³. Сходные значения ($C_m = 0.01 \div 0.012$ ммоль/см³) были получены опытным путем, в насыщенных гипсом растворах K₂SO₄, MgSO₄ и (NH₄)₂SO₄ [4]. С учетом перечисленных выше данных, для расчетов по уравнению 1, значение величины $C_{m1} = 0.012$ ммоль/см³.

Растворимость ангидрита в растворе насыщенном гипсом (25°C) оценивалась в результате сопоставления данных (литературных источников) C_{m2} в “чистой” воде и максимального количества растворенного ангидрита (т.е. концентрации ионов Ca²⁺) в насыщенном гипсом растворе (C_{max}). Предполагалось, что при минимальном влиянии одноименных ионов $C_{m2} \approx C_{max}$. По данным наиболее известных исследований растворимости ангидрита в воде диапазон значений C_{m2} (разброс $\approx 9\%$), сопоставим с разницей опытных данных, между C_{m2} и C_{max} ($\approx 0 \div 10\%$, т.е. влияние одноименных ионов на величину C_{m2} соизмеримо с ее точностью определения). Таким образом, $C_{m2} \approx 0.0191 \div 0.0194$ ммоль/см³.

В результате процесса гидратации ангидрита на его поверхности (в периферийных частях зерен) происходит формирование гипсового слоя. Содержание ангидрита в образце уменьшается (следовательно, и величина S_2), а гипса – увеличивается (S_1). Анализ экспериментальных данных показал, что изменение значений величин S_2 и $S_1 \approx 35\%$.

1. Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015, № 9, с. 828–841.
2. Лебедев А.Л., Косоруков В.Л. Растворимость гипса в воде (25 °C) // Геохимия. 2017. № 2. с. 171 – 177.
3. Лебедев А. Л., Авилина И. В. Кинетика растворения гипсоангидритов в воде при 25° С. I. Обработка экспериментальных данных на основании решения уравнения Риккати. // Ломоносовские чтения, МГУ, 2018, <https://conf.msu.ru/rus/event/4305/>.
4. Bennett A.C., Adams F. (1972) Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 288-291.
5. Serafeimidis K., Anagnostou G. On the time-development of sulphate hydration in anhydritic swelling rocks // Rock Mech. Rock Eng., 2013, v. 46, p. 619–634.

