

## К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

### ВОДА – ПОРОДА

А. Л. Лебедев.

Метастабильные состояния (области) часто встречаются в гидрогеохимических системах [1]. В стабильном (ненасыщенном) состоянии: кристаллизации нет. При лабильном (область пересыщенных растворов) – кристаллизация обязательна. Между этими состояниями существует область метастабильных состояний, в которой концентрация вещества в растворе больше или равна равновесной, а кристаллизация практически невозможна. С использованием принципов химической термодинамики можно определить равновесие, т.е. предельную степень растворения минерала или горной породы в воде при данных условиях. Экспериментальные значения (псевдоравновесие [2]) – характеризуют, только, окончание взаимодействия минерала с раствором вблизи термодинамического равновесия, с двух сторон: из области недосыщенных растворов ( $C_m^\uparrow$ ) и – пересыщенных ( $C_m^\downarrow$ ).

При решении задач массопереноса в подземных водах основой расчетных схем процесса растворения минералов или горных пород является их равновесная концентрация. Например, величина длины пути насыщения раствора гипсом в трещине шириной 0.1 см и скорости потока  $< 10^{-2}$  м/с может увеличиться до 30%, с увеличением степени насыщенности раствора гипсом на  $\approx 1\%$ . Поэтому, достоверность подобных расчетов, во многом, основывается на параметрах  $C_m^\downarrow$  и  $C_m^\uparrow$ .

Данная работа представляет попытку интерпретации результатов экспериментальных исследований, растворимости некоторых минералов в воде с целью определения границ области метастабильного состояния в системе вода - порода. Под границами области метастабильного состояния раствора понимается значения величин  $C_m^\downarrow$  и  $C_m^\uparrow$  полученные в условиях, соответственно “недосыщение  $\rightarrow$  насыщение” и “пересыщение  $\rightarrow$  насыщение”.

Большая часть экспериментальных исследований растворимости минералов в воде проводились в статических условиях при 25°C, в виде порошка, гранул и отдельных монокристаллов. Свободное течение реакции “приводило” процесс растворения из области недосыщения, в область насыщения раствора растворенной породой ( $C_m^\uparrow$ ). Полученные таким образом значения величины  $C_m^\uparrow$  могут рассматриваться только в качестве минимальных величин, точное определение которых возможно при аналогичном переходе из области пересыщения (“пересыщение  $\rightarrow$  насыщение”, т.е.  $C_m^\downarrow$ ). Например, согласно обзору работ, проведенному [3] для кальцита, арагонита и аморфного кремнезема, разница в значениях  $C_m^\downarrow$  и  $C_m^\uparrow$  может составлять не менее 5%.

Известные к настоящему времени экспериментальные исследования равновесия в системе вода – порода характеризуются, главным образом, величиной  $C_m^\uparrow$ . Данные  $C_m^\downarrow$  практически отсутствуют.

Так, по данным более чем 20 исследований растворимости гипса в воде разброс значений величины  $C_m^\uparrow$  ( $\Delta = 0.0147 - 0.0161$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ )  $\approx 10\%$  [4]. В этих работах при использовании растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др.,  $\Delta \approx 10\%$ . Растворимость частиц ангидрита в воде (9 работ) характеризуется, также, подобным диапазоном значений величины  $C_m^\uparrow$  (0.01858 – 0.02042 моль/л,  $25^\circ\text{C}$ ), т.е.  $\Delta \approx 9\%$ . Разброс значений величины константы равновесия кальцита в воде составляет диапазон ( $\Delta = (2.63-3.86) \times 10^{-9}$ ) более 10% ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\approx 70$  работ до 1975 г., [5]).

В этих работах величина и устойчивость пересыщенных растворов являлись результатом суммарного влияния экспериментальных условий. Влияние отдельных факторов (т.е. количество реагентов, объем раствора, их соотношения, геометрия реакционного сосуда, интенсивность перемешивания раствора, присутствия в частицах нерастворимых примесей, подготовкой частиц к опыту и т.д.) на величину  $C_m^\uparrow$  не установлено.

Очевидно, что в отсутствии надежных данных  $C_m^\downarrow$  не представляется возможным определить границы области метастабильного состояния растворов. Для приблизительных оценок максимальную разницу в значения  $C_m^\downarrow$  и  $C_m^\uparrow$  можно считать сопоставимой с точностью определения  $C_m^\uparrow$  в растворах суспензий ( $\pm 4.5\%$ ), минимальную – полученную при растворении плоской поверхности ( $\pm 1\%$ ) [4]. Таким образом, диапазон  $C_m^\downarrow - C_m^\uparrow \approx 1-10\%$ , т.е. в зависимости от определенного “запаса прочности” при решении задач массопереноса.

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. 1980, М.: Недра, 285 с.
2. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. 1969, М.: Химия, 624 с.
3. Hardie L.A. The gypsum – anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure // Amer. Miner., 1967, v. 52, p. 171-200.
4. Лебедев А.Л., Косоруков В.Л. Растворимость гипса в воде ( $25^\circ\text{C}$ ) // Геохимия. 2017, № 2, с. 171–177.
5. O'Connor G. A., Cadena F. C. // Soil Sci., 1975, v.120, № 3, p.182.

