

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 556.332.46 : 550.8.014

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ РАСТВОРЕНИЯ  
ГИПСОАНГИДРИТОВ В ВОДЕ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХАлексей Львович Лебедев<sup>1✉</sup>, Ирина Викторовна Авилина<sup>2</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; aleb.104a@yandex.ru<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; avili7@yandex.ru

**Аннотация.** Экспериментальные исследования кинетики растворения гипсоангидритов в воде (25 °С;  $P = 0,1$  МПа) позволили сформулировать модель процесса в виде системы уравнений кинетики растворения гипса и ангидрита (1-го и 2-го порядка соответственно). Оказалось, что расчетные значения лучше соответствуют опытным данным с учетом влияния одноименного иона на растворимость гипса и ангидрита и изменение величины их удельной реакционной поверхности.

**Ключевые слова:** гипс, ангидрит, скорость реакции растворения, растворимость

**Для цитирования:** Лебедев А.Л., Авилина И.В. Исследования кинетики реакций растворения гипсоангидритов в воде на начальных стадиях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 6. С. 179–181.

STUDIES OF THE KINETICS OF THE REACTIONS OF DISSOLUTION  
OF GYPSUM-ANHYDRITE ROCKS IN WATER OF THE INITIAL STAGESAlexey L. Lebedev<sup>1✉</sup>, Irina V. Avilina<sup>2</sup><sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; aleb.104a@yandex.ru<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; avili7@yandex.ru

**Abstract.** Experimental studies of the kinetics of dissolution of gypsum-anhydrite rocks in water (25 °С;  $P = 0,1$  МПа) made it possible to formulate a process model in the form of a system of equations for the kinetics of dissolution of gypsum and anhydrite (of the first and second order, respectively). The calculated values turned out to be more comparable with the experimental data, taking into account the common-ion effect on the solubility of gypsum and anhydrite, and changes in their values of the specific reaction surface.

**Key words:** gypsum, anhydrite, dissolution rate, solubility

**For citation:** Lebedev A.L., Avilina I.V. Studies of the kinetics of the reaction of dissolution of gypsum-anhydrite rocks in water of the initial stages. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 6: 179–181. (In Russ.).

**Введение.** Скорость процесса растворения пород, целиком сложенных гипсом и ангидритом (т.е. гипсоангидритов), практически не изучена. Для объяснения процессов растворения и гидратации ангидрита в воде используется несколько расчетных схем: растворение ангидрита + осаждение гипса из пересыщенного раствора и/или диффузия молекул воды в кристаллическую решетку ангидрита [Печеркин, 1986; Serafeimidis, Anagnostou, 2013].

В предыдущих исследованиях рассматривалась вся область протекания реакций растворения гипса, ангидрита и осаждения гипса [Лебедев, Авилина, 2019]. Модель процесса представляли в виде общего уравнения кинетики реакции растворения и осаждения этих минералов, в котором величины удельной реакционной поверхности ( $S'$ ) задавали постоянными значениями от времени ( $t$ ). Цель нашей работы — определение параметров кинетики растворения гипсоангидритов в воде на начальной стадии

протекания их реакций (25 °С) с учетом изменения величины  $S'$  гипса и ангидрита.

**Теоретические предпосылки.** Считается, что проникновение компонентов насыщенного гипсом раствора в кристаллическую структуру ангидрита происходит в 3–5 последовательных стадий. На первых стадиях формируется пленочный раствор, на заключительных — образуется гипсовый слой на поверхности ангидрита [Печеркин, 1986; Serafeimidis, Anagnostou, 2013].

Предполагалось, что в ненасыщенном относительно гипса растворе первый этап процесса растворения гипсоангидритов в воде можно представить как совокупность процессов растворения гипса и ангидрита (пренебрегая его трансформацией в гипс):

$$R_1 = \frac{V}{S'} \frac{dC_1}{dt} = k_1(C_{m1} - C_1) \frac{S'_1}{S'}, \quad (1)$$

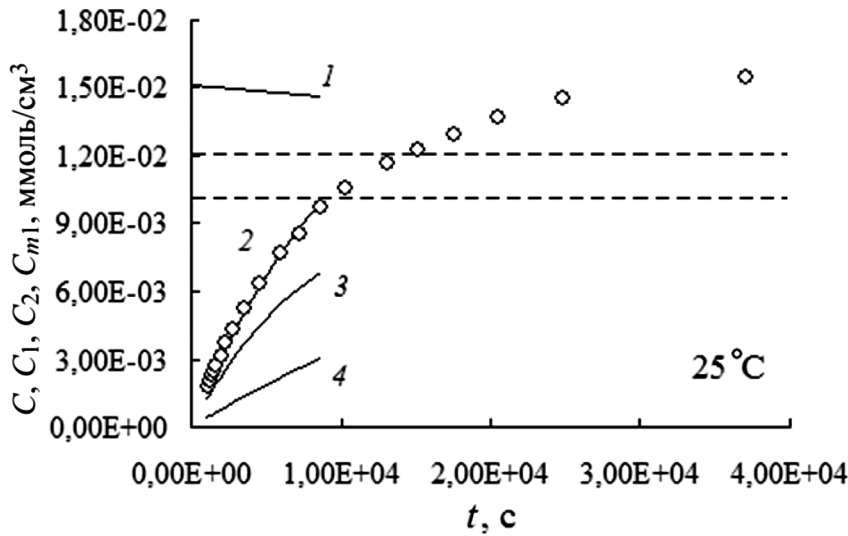


Рис. 1. Зависимость концентрации растворенного компонентного состава гипсоангидритов в воде от времени ( $t$ ). Маркеры — экспериментальные данные. Сплошные линии — расчетные значения: 1 —  $C_{m1}(t)$ , 2 —  $C(t)$ , 3 —  $C_1(t)$ , 4 —  $C_2(t)$ . Штриховые линии — границы предполагаемых реакционных механизмов скорости растворения и выщелачивания ангидрита и/или гипса

$$R_2 = \frac{V}{S'} \frac{dC_2}{dt} = k_2(C_{m2} - C_2)^2 \frac{S'_2}{S'} \quad (2)$$

с общей концентрацией ионов  $Ca^{2+}$  в растворе ( $C = C_1 + C_2$ ), где  $C_m$  — концентрация насыщения ионов  $Ca^{2+}$  в растворе,  $V$  — объем раствора. Для учета изменений величины  $S'$  ( $S' = \xi S$ ,  $\xi$  — фактор шероховатости,  $S$  — геометрическая площадь поверхности минерала) система уравнений (1)–(2) дополняется зависимостями вида  $\xi_{1,2} = \xi_{1,2}(C)$ . Индексы 1–2 характеризуют величины  $C$ ,  $C_m$ ,  $k$ ,  $\xi$  и  $S'$  при растворении гипса (1) и ангидрита (2) соответственно.

В результате решения системы уравнений (1) и (2) рассчитывается значение величины  $k_2$ . Предполагается, что с учетом  $k_1$ ,  $k_2$  становится возможно составить модель процесса гидратации ангидрита в целом.

**Материалы и методы исследований.** Использована термостагированная ячейка ( $V = 89$  мл,  $25^\circ C$ ), на дне которой размещали образец породы ( $S = 9,62$  см<sup>2</sup>). Раствор перемешивали мешалкой. Для регистрации кинетических кривых применяли метод кондуктометрии. Образцы для опытов:  $P_{1г}$ , плотная порода бледно-голубого цвета с гетероген-

но-блоковой текстурой, содержание гипса и ангидрита 7 и 90 масс.% соответственно, т. е.  $S_1 = 0,67$  см<sup>2</sup>,  $S_2 = 8,66$  см<sup>2</sup>. Более подробно установка и методика проведения опытов описаны в работе [Лебедев, 2015].

Основа для обработки опытных данных — начальный участок численной зависимости вида  $C(t)$  ( $C \leq 0,01$  ммоль/см<sup>3</sup>, рис. 1). Гипс растворяется значительно быстрее, чем ангидрит. Полагали, что  $S'_1$  уменьшается, а  $S'_2$  увеличивается (рис. 2, а, б), а изменения величин  $S'_1$  и  $S'_2$  находятся в обратно пропорциональной зависимости ( $\Delta S'_1 \approx \Delta S'_2$ ). С определенного момента времени кристаллы ангидрита вымываются в объем раствора (рис. 2, в, г). В этих условиях распространение фронта реакции соизмеримо с характерным размером зерен ( $d$ , рис. 2, б). Подобранный диапазон значений  $\xi_1$  приблизительно равен  $8 \div 12$  [Лебедев, 2015]. Поэтому в начале опыта  $\xi_1 = 12$ , а  $\Delta S'$  оценивали по изменению  $\xi_1$  от 12 до 7 в пределах расчетного участка ( $C \leq 0,01$  ммоль/см<sup>3</sup>, рис. 1).

При  $C = 0$  ммоль/см<sup>3</sup>,  $S'_1 = \xi_1 \cdot S_1 = 12 \cdot 0,67 = 8,04$  см<sup>2</sup>, а при  $C = 0,01$  ммоль/см<sup>3</sup> —  $S'_1 = 7 \cdot 0,67 = 4,69$  см<sup>2</sup>. Таким образом,  $\Delta S'_1 = 8,04 \div 4,69 = 3,35$  см<sup>2</sup> и  $\xi_1 = 12 \div 416,67 \cdot C$ . Аналогичным образом рассчитывали величину  $S'_2$  ( $\xi_2 = 12 + 41,67 \cdot C$ ).

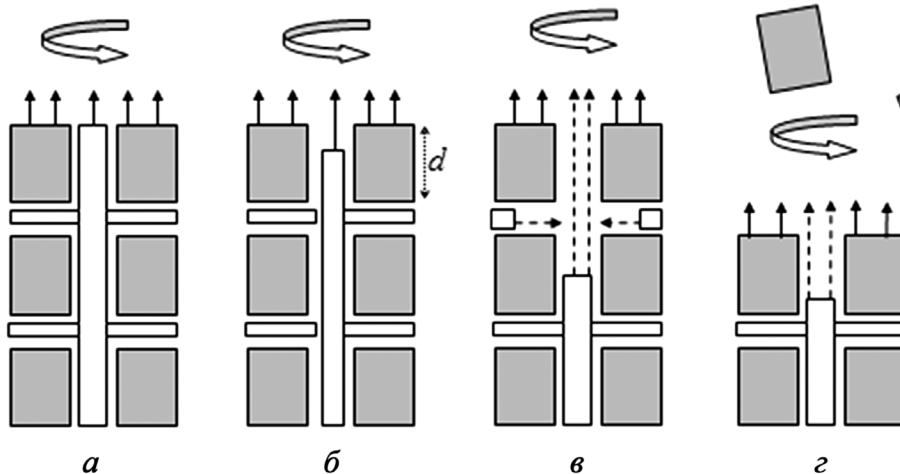
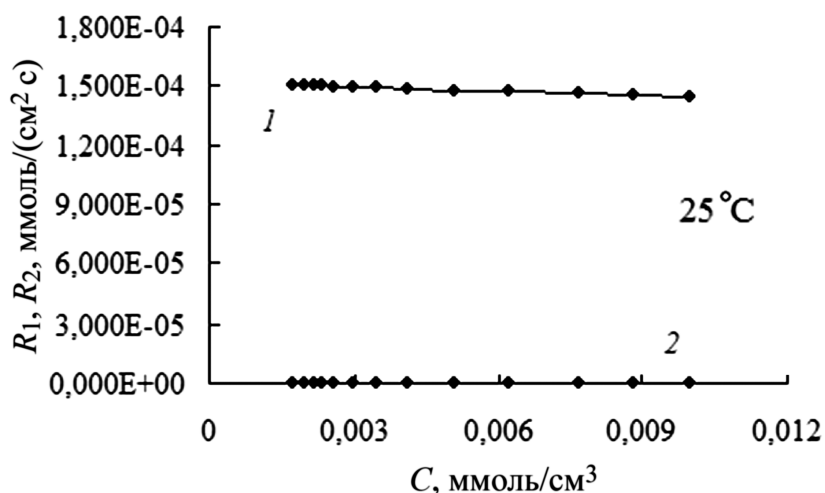


Рис. 2. Схема процессов растворения поверхности гипсоангидритов с водой (а, б) и выщелачивания гипса из порового пространства гипсоангидритовых пород (в, г). Закрашенные блоки — ангидрит, незакрашенные — гипс. Фигурные стрелки — перемешивание раствора. Сплошные линии со стрелками — результат протекания гетерогенных химических реакций на поверхности гипса и ангидрита, стрелки со штрихом — выщелачивание реагентов и продуктов реакции растворения гипса через слой ангидрита

Рис. 3. Зависимости  $R_1$  и  $R_2$  от  $C$ . Маркеры — расчетные значения: 1 —  $R_1 = 1,52e-04 - 7,41e-04 \cdot C$ ; 2 —  $R_2 = 3,61e-07 - 1,14e-05 \cdot C$  (коэффициент корреляции 0,9996 и 0,9993 соответственно)



Равновесный компонентный состав раствора рассчитывали по программе NCh [Шваров, 2008]. По результатам расчетов стабильная фаза — гипс (ангидрит — метастабильная фаза), а  $C_{m1} = 0,012$  ммоль/см<sup>3</sup>. Растворимость ангидрита в воде ( $C_{m2}$ ) определяли с учетом данных работы [Kontrec et al., 2002]: влияние одноименных ионов на величину  $C_{m2}$  предполагалось минимальным ( $C_{m2} = 0,0194$  ммоль/см<sup>3</sup>).

При обработке результатов решали прямые и обратные задачи на основе авторских алгоритма и программы, разработанных с использованием программ библиотеки НИВЦ МГУ (num-anal.srcc.msu.ru/lib\_na/cat/cat1222.htm, num-anal.srcc.msu.ru/lib\_na/cat/cat81.htm) — минимизация методом Розенброка и численное решение задачи Коши методом Рунге–Кутта 4-го порядка [Арушанян и др., 1988].

**Результаты исследований и их обсуждение.**

Обработка опытных данных в виде зависимостей  $C(t)$  показала, что использование системы уравнений (1)–(2) для модельного представления кинетики растворения гипсоангидритов в воде вполне оправданно (25 °C;  $C < 0,01$  ммоль/см<sup>3</sup>, рис. 1). Рассчитанные значения величины  $C$  наиболее близки экспериментальным данным с учетом значений:  $k_1 = 9,64 \cdot 10^{-4}$  см/с;  $C_{m1} = 0,0151 - 0,1598 \cdot C_2$ , ммоль/см<sup>3</sup>;  $C_{m2} = 0,0194$  ммоль/см<sup>3</sup>;  $r_1 = 1$ ;  $r_2 = 2$ ;  $\xi_{1,2} = \xi_{1,2}(C)$  (рис. 1). При 25 °C  $k_2 = 0,00095$  см<sup>4</sup>/(ммоль · с) =  $0,00095 \cdot 0,0194^2 = 3,57 \cdot 10^{-7}$  ммоль/(см<sup>2</sup> · с). Это зна-

чение оказалось сходным с данными [Serafeimidis, Anagnostou, 2013] ( $0,4 \cdot 10^{-6}$  ммоль/(см<sup>2</sup> · с)) и значительно более низким, чем в предыдущем исследовании:  $k_2 = 0,005$  см<sup>4</sup>/(ммоль · с) [Лебедев, Авиллина, 2019].

Результаты расчетов  $C_1$  и  $C_2$  указывают на область ненасыщенных гипсом растворов (рис. 1), т.е. предпосылка о незначительном влиянии гелеобразного слоя на поверхности зерен ангидрита на его растворение вполне оправдана. Скорость растворения гипсоангидритов определяется скоростью процесса растворения гипса:  $R_1 > R_2$  и  $k_1 > k_2$  — на несколько порядков (рис. 3),  $C_1 > C_2$  — на 56% (рис. 1). Линейный характер зависимостей  $R_1(C)$ ,  $R_2(C)$  и незначительные изменения  $R_1$  и  $R_2$  (на 4 и 28% соответственно) указывают на целесообразность использования средних значений  $R_1$  и  $R_2$  при приближенных расчетах скорости растворения гипсоангидритов.

**Заключение.** Модель кинетики растворения гипсоангидритов в воде на границе раздела фаз в виде системы двух уравнений (1) и (2) ( $C \leq 0,01$  ммоль/см<sup>3</sup>;  $k_2 \approx 0,00095$  см<sup>4</sup>/(ммоль · с); 25 °C) удовлетворительно описывает опытные данные с учетом влияния одноименного иона на растворимость гипса и изменения величины удельной реакционной поверхности минералов.

**Благодарности.** Авторы выражают искреннюю признательность М.В. Борисову за ценные замечания и консультации при оценке равновесного компонентного состава раствора.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Арушанян О.Б., Богомолов Н.А., Бондаренко Н.В. и др. Конструирование библиотек программ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 106 с.  
 Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015. № 9. С. 828–841.  
 Лебедев А.Л., Авиллина И.В. Экспериментальные исследования кинетики растворения гипсоангидритов в воде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. № 3. С. 93–96.  
 Печеркин А.И. Геодинамика сульфатного карста. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 1986. 172 с.  
 Шваров Ю.В. NCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, представленные Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Kontrec J., Kralj D., Brecevic L. Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dihydrate in aqueous solutions // J. Crystal. Growth. 2002. Vol. 240. P. 203–211.  
 Serafeimidis K., Anagnostou G. On the time-development of sulphate hydration in anhydritic swelling rocks // Rock Mech. Rock Eng. 2013. Vol. 46. P. 619–634.

Статья поступила в редакцию 03.05.2022, одобрена после рецензирования 08.06.2022, принята к публикации 26.01.2023