

УДК 549.623. 9.08 : 550.8.013

І.Л. КОЛЯБИНА, В.О. СЕНИЦІН, Н.О. ШУРПАЧ, Д.А. КОЛЯБИНА

ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ІЗОЛЯЦІЇ ВІДХОДІВ: МОДЕЛЮВАННЯ РОЗЧИННОСТІ ПРИРОДНИХ ГЛИН ТА ВЕРИФІКАЦІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ МОДЕЛЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ІЛІТУ І МОНТМОРИЛОНІТУ

Удосконалено раніше запропоновану термодинамічну модель твердих розчинів глинистих мінералів (монтморилоніту та іліту). Верифікацію моделі проведено на основі відомих експериментальних даних з розчинності натрієвого та кальцієвого монтморилонітів $(Na_{0,27}Ca_{0,1}K_{0,02})(Al_{1,52}Fe^{3+}_{0,19}Mg_{0,22})(Si_{3,94}Al_{0,06})O_{10}(OH)_2$ і $(Ca_{0,19}Na_{0,02}K_{0,02})(Al_{1,52}Fe^{3+}_{0,14}Mg_{0,33})(Si_{3,93}Al_{0,07})O_{10}(OH)_2$ відповідно а також двох ілітів - $(K_{0,60}Na_{0,04})(Al_{1,43}Fe^{3+}_{0,42}Mg_{0,16})(Si_{3,48}Al_{0,52})O_{10}(OH)_2$ і $(K_{0,59}Na_{0,02}Ca_{0,01})(Al_{1,54}Fe^{3+}_{0,29}Mg_{0,23})(Si_{3,47}Al_{0,53})O_{10}(OH)_2$. Удосконалену модель використано для термодинамічного моделювання взаємодії деяких природних глин України з тріщинними водами кристалічних порід. Оцінено значення відношення вода/порода, за яких відбуваються критичні перетворення мінерального складу (ілітизація) бентонітів і суттєво змінюються ізоляційні властивості глини у системах інженерних бар'єрів сховищ.

ВСТУП

Глини є матеріалом для створення важливих елементів у системах інженерних бар'єрів при ізоляції відходів різного типу. Довгостроковий прогноз за допомогою засобів моделювання стану цих елементів - важлива складова оцінки безпеки сховищ. Взаємодія конструкційних матеріалів, створених на основі природних глини, з компонентами навколишнього середовища значною мірою має фізико-хімічну природу, тому надійність модельних прогнозних оцінок, крім іншого, залежить від достовірності вхідних фізико-хімічних констант для речовин, що взаємодіють, а також тих, що розглядаються як можливі продукти фізико-хімічних процесів. Значні межі коливання хімічного складу глинистих мінералів, складність їх аналітичного та термохімічного дослідження обумовлюють в цілому незадовільний стан термодинамічного описання глини, в тому числі поширених у природі мінералів (група іліту, група монтморилоніту) і таких, що останнім часом знайшли застосування в конструюванні та створенні захисних інженерних бар'єрів (головним чином, група монтморилоніту).

Метою цієї роботи є уточнення значень вільних енергій утворення компонентів (мінералів) твердих розчинів глинистих фаз на основі фізико-хімічного відтворення експериментальних даних з розчинності глини.

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження є натрієвий (*Wyoming*) і кальцієвий (*Arizona*) монтморилоніти [1], а також іліти - *Beavers*, *Fithian* [1] і *du Puy* [2]. Для цих мінералів у зазначених роботах наведені результати експериментального дослідження розчинності у воді [1] і водних розчинах $NaClO_4$ [2] при 25 °C і 10⁻⁵ Па. Крім того, в модельних розрахунках використані дані щодо хімічного складу зразка природного бентоніту (Черкаське родовище, Дашуківський кар'єр, другий продуктивний горизонт), який детально досліджено в роботі [3]. У табл. 1 наведено хімічний склад вказаних зразків.

МЕТОД МОДЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ ТА ВХІДНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДАНІ

Модельні розрахунки проведено за методом мінімізації вільної енергії Гіббса за допомогою програмного комплексу (ПК) GEMS [4]. Стандартні значення вільних енергій утворення ($\Delta G^{\circ}_{298,15}$) компонентів водного розчину системи K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-Cl-C-S-H-O та твердих сполук запозичені з вбудованої термодинамічної бази ПК GEMS [4]. Ці величини раніше були використані в роботі [3]. Глинисті мінерали представлені двома фазами (твердими розчинами) - ілітовою і монтморилонітовою, компонентний склад яких наведено в табл. 2.

Таблиця 1. Хімічний склад зразків, які використовувалися в модельних розрахунках, %

	Монтморилоніти		Іліти			Бентоніт
	<i>Wyoming</i> [1]	<i>Arizona</i> [1]	<i>Beavers</i> [1]	<i>Fithian</i> [1]	<i>du Puy</i> [2]	Д-2 [3]
K ₂ O	0,25	0,25	7,13	7,07	7,50	0,20
Na ₂ O	2,24	0,17	0,31	0,16	0,92	0,30
CaO	1,50	2,94	0,00	0,14	0,56	1,57
MgO	2,37	3,57	1,63	2,36	3,31	1,82
Fe ₂ O ₃	4,05	3,00	8,47	5,89	9,73	6,95
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65
Al ₂ O ₃	21,52	21,78	25,10	26,85	20,92	15,52
SiO ₂	63,26	63,45	52,79	53,05	52,59	53,94
H ₂ O	4,81	4,84	4,57	4,48	4,48	9,99

Таблиця 2. Перелік і стехіометрія компонентів (міналів) твердих розчинів у іліті (I) та монтморилоніті (M) [3]

№	Мінал	I	M	№	Мінал	I	M
1	$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	6	$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		+
2	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	7	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+
3	$\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	8	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	
4	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		+	9	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	
5	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		+	10	$\text{KFe}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	

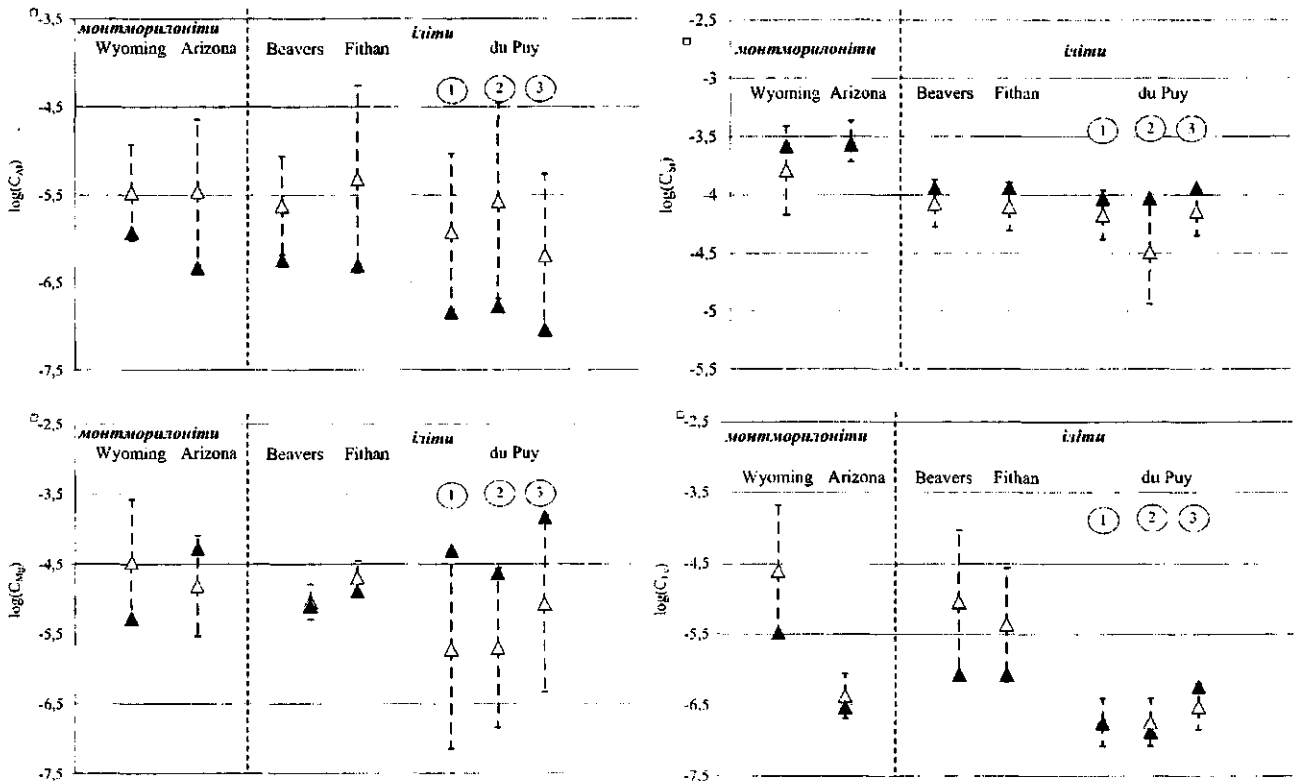


Рис. 1. Порівняння розрахованих значень концентрації Al, Si, Mg та Fe (чорні трикутники) з експериментальними значеннями (білі трикутники) для Wyoming і Arizona монтморилонітів, Beavers та Fithian ілітів [1] та результати верифікації значень $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ шляхом моделювання даних [2] для іліту du Puy: (1) - 0,01 M NaClO_4 , 2,2 г глини на 1 л розчину; (2) - 0,01 M NaClO_4 , 0,83 г глини на 1 л розчину; (3) 0,1 M NaClO_4 , 2,4 г глини на 1 л розчину

УТОЧНЕННЯ І ВЕРИФІКАЦІЯ ЗНАЧЕНЬ $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ МІНАЛІВ ІЛІТУ І МОНТМОРИЛОНІТУ

Для уточнення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ міналу твердих розчинів проведено серію модельних розрахунків для умов, що відповідають експериментам з дослідження розчинності у воді натрієвого (Wyoming) і кальцієвого (Arizona) монтморилонітів, а також ілітів Beavers та Fithian [1]. При проведенні розрахунків початкові значення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$, оцінені в роботі [3], коригувалися до досягнення оптимальної відповідності результатів розрахунку (склад водного розчину, рівноважного з відповідними глинистими фазами) експериментальним даним. Порівнювали валові концентрації Al, Si, Mg та Fe в водних розчинах. В табл. 3 наведено початкові значення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ за [3] і величини, при яких досягнуто найкращої відповідності модельних і експериментальних значень розчинності для всього масиву експериментальних даних [1].

Верифікацію отриманих значень $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ проведено шляхом розрахунку розчинності іліту du Puy для умов, що відповідають дослідом [2]: 25 °C, 10^{-5} Па, 0,01 M і 0,1 M розчини NaClO_4 за різного співвідношення глини/розчин. На рис. 1 наведено

результати верифікації у вигляді порівняння дослідних [2] і розрахованих значень рівноважної концентрації Al, Si, Mg та Fe у водному розчині. Крім того, показано співвідношення модельних значень розчинності з експериментальними даними [1], використаними в цій роботі для уточнення значень $\Delta G^{\circ}_{298,15}$

ПРИКЛАД ЗАСТОСУВАННЯ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Уточнені значення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ міналів у термодинамічних моделях глин використані для моделювання взаємодії природних бентонітів (табл. 1) з тріщинними водами кристалічних порід (25 °C, 10^{-5} Па). Така взаємодія може відбуватись у сховищах радіоактивних відходів геологічного типу. В модельних розрахунках використано дані щодо хімічного складу підземних вод [5], які наводяться в табл. 4. На рис.2 показано результати розрахунків, зміни мінерального складу природного бентоніту Д-2 в залежності від відношення маси водного розчину (вода) до маси глини (породи).

Отримані результати (рис. 1) показують, що уточ-

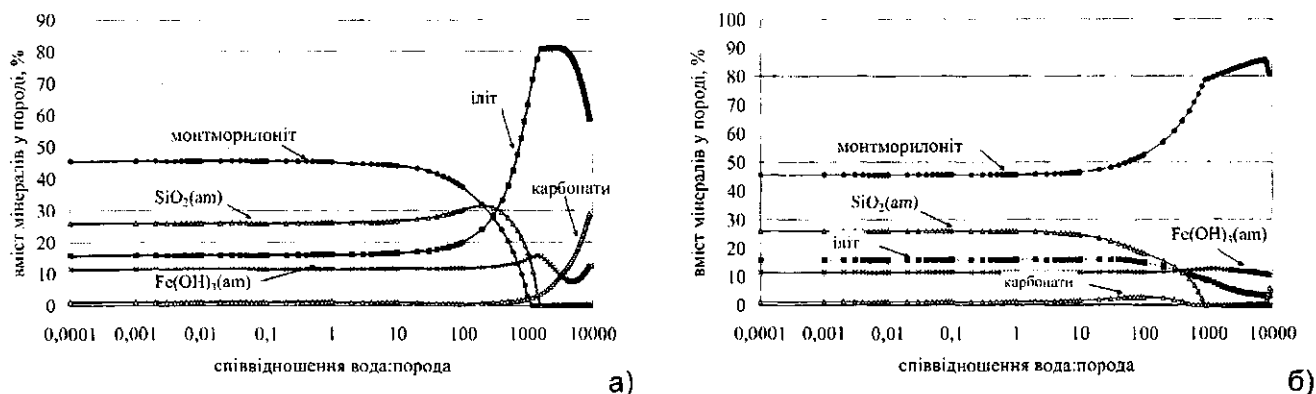


Рис. 2. Вплив відношення вода/порода на мінеральний склад продуктів взаємодії бентоніту Дашуківського кар'єру з природними водами: а) натрієво-сульфатно-хлоридна вода (№ 1 у табл. 4); б) кальцієво-карбонатно-хлоридна вода (№ 2 у табл. 4)

Таблиця 3. Значення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ мінералів твердих розчинів іліту і монтморилоніту (1 — з роботи [3] та 2 — отримані автором) для порівняння

Мінал	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$ (Дж/моль)		Мінал	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$ (Дж/моль)	
	1	2		1	2
$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5570598	-5519598	$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4354340	-4310340
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5604821	-5548821	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5271,34	39728,66
$\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5598242	-5531242	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5795761	-5851761
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5462280	-5544280	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4754821	-4754821
$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4421340	-4421340	$\text{KFe}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4687821	-4617821

Таблиця 4. Хімічний склад підземних вод [5]

№	Розташування свердловин (Житомирська обл.)	Концентрація, мг/л							M*	pH	Eh, mV
		Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄			
1	с. Сирниця Овруцького р-н	108,5	6,2	12	3,6	18,3	95,7	120,5	364,8	6,2	+50
2	с. Веселка Любарського р-н	88,1	24,3	133,1		463,8	14,2	12,3	623,4	6,8	+122

Примітка. *M — загальна мінералізація, мг/л.

нені значення $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ (табл. 3) для мінералів іліту і монтморилоніту дозволяють задовільно (в межах відхилення 25 % відн.) відтворювати великий масив експериментальних даних [1, 2]. Модельні розрахунки з використанням вказаних значень $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ дозволили виявити можливі перетворення мінерального складу природних бентонітів під дією підземних вод (рис. 2). Зокрема, у випадку натрієво-сульфатно-хлоридних вод має місце розклад монтморилоніту з утворенням гідрослюдистих мінералів, що може призводити до суттєвої зміни захисних властивостей бентоніту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Huang W.H., Keller W.D. Gibbs Free Energies of Formation Calculated from Dissolution Data Using Specific Mineral Analyses. III. Clay Minerals // American Mineralogist. - 1973. - v. 58. - P. 1023-1028.
 2. Poinssot C., Bayens B., Bradbury M.H. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modeling of the Cs sorption // PSI Bericht. - Nr. 99-10. - 76 p.
 3. Синицин В.О., Колябіна І.Л. та ін. Розрахунок рівноважного мінерального складу піщано-глинистих порід методом мінімізації вільної енергії Гіббса // Наук. праці Донецького техн. ун-ту. Сер. Гірничо-геологічна. - 2006. - Т. 1, вип. 111. - С. 104-113.
 4. Kulik D. et al. GEM-Selektor, PSI. - <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI>

5. Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М. та ін. Особливості поведінки актинідів (U, Np, Pu, Am) в тріщинних водах гранітоїдів // IV Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення": Зб. наук. ст., Т. 1. - Х.: Райдер, 2008. - С. 225-231.

РЕЗЮМЕ

Усовершенствована ранее предложенная термодинамическая модель твердых растворов глинистых минералов (монтмориллонита и иллита). Верификация модели проведена на базе известных экспериментальных данных из растворимости натриевого и кальциевого монтмориллонитов $(\text{Na}_{0,27}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,02})(\text{Al}_{1,52}\text{Fe}^{3+}_{0,19}\text{Mg}_{0,22})(\text{Si}_{3,94}\text{Al}_{0,06})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и $(\text{Ca}_{0,19}\text{Na}_{0,02}\text{K}_{0,02})(\text{Al}_{1,52}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Mg}_{0,33})(\text{Si}_{3,93}\text{Al}_{0,07})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ соответственно, а также двух иллитов — $(\text{K}_{0,60}\text{Na}_{0,04})(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,42}\text{Mg}_{0,16})(\text{Si}_{3,48}\text{Al}_{0,52})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и $(\text{K}_{0,59}\text{Na}_{0,02}\text{Ca}_{0,01})(\text{Al}_{1,54}\text{Fe}^{3+}_{0,29}\text{Mg}_{0,23})(\text{Si}_{3,47}\text{Al}_{0,53})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Усовершенствованная модель использована для термодинамического моделирования взаимодействия некоторых природных глин Украины с трещинными водами кристаллических пород. Оценено значение отношения вода/порода, при котором происходят критические превращения минерального состава (иллитизация) бентонитов и существенно изменяются изоляционные свойства глин в системах инженерных барьеров хранилищ.

SUMMARY

The early proposed thermodynamic models for montmorillonite and illite solid solutions have been improved and verification of the models have been made using published experimental data for solubility of sodium $(\text{Na}_{0.27}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.02})(\text{Al}_{1.52}\text{Fe}^{3+}_{0.19}\text{Mg}_{0.22})(\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ and calcium $(\text{Ca}_{0.19}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.02})(\text{Al}_{1.52}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Mg}_{0.33})(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ montmorillonites as well as of two illites - $(\text{K}_{0.60}\text{Na}_{0.04})(\text{Al}_{1.43}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Mg}_{0.16})(\text{Si}_{3.48}\text{Al}_{0.52})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ and $(\text{K}_{0.59}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})(\text{Al}_{1.54}\text{Fe}^{3+}_{0.29}\text{Mg}_{0.23})(\text{Si}_{3.47}\text{Al}_{0.53})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. The improved models were used in the thermodynamic calculations to simulate chemical interaction between some Ukrainian natural clays and underground waters of crystalline rocks. The calculations have allowed to es-

timate rock/water ratios corresponding critical modifications of mineral composition (illitisation) of bentonites, that can cause essential changes of isolation properties of clays in engineering barrier systems of waste repositories.

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, м. Київ

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ
e-mail: sinitsyn@univ.kiev.ua*

*Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ
Національний технічний університет "Київський політехнічний інститут", м. Київ*

УДК 550.42:546.4

Н.О. КРЮЧЕНКО, Е.А. ЖУК

ОСОБЕННОСТИ СОЛЕВЫХ ОРЕОЛОВ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ КАПИТАНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ)

Рассмотрены особенности солевых ореолов в условиях природно-аномальной техногенной и комплексной нагрузки. Сделаны выводы о разбравке ореолов природного и техногенного происхождения.

ВВЕДЕНИЕ

Территория Украины характеризуется высокой антропогенной нагрузкой, служащей причиной формирования фоновых полей с повышенным содержанием химических элементов и аномалий, не связанных с рудными объектами. В связи с этим вопрос об особенностях солевых ореолов природного и техногенного происхождения все более актуален.

Солевые ореолы характерны для месторождений, содержащих сравнительно легкоокисляемые минералы в зоне выветривания, и служат важным прямым поисковым критерием месторождений полезных ископаемых [1]. Особенности солевых ореолов никеля рассмотрены на примере Капитанского рудного поля.

ХАРАКТЕРИСТИКА УЧАСТКА

Капитанское рудное поле (Капитанское и Липовеньковское месторождения и несколько рудопроявлений) расположено в Кировоградской обл. в пределах Голованевской шовной зоны. Юго-западная часть Капитанского рудного поля расположена на территории Побужского ферроникелевого комбината (мощности прямой металлургической переработки до 1,5 млн т комплексных природно-легированных руд с получением до 100 тыс. т в год ферроникеля - сплава железа с никелем, хромом, кремнием, медью и др.).

Рудное поле представлено мафит-ультрамафитовым массивом (основной носитель хрома - хромшпинелиды, никеля - пентландит). По данным Правобережной экспедиции, массив имеет овально-концентрическую форму диаметром 800 × 900 м. В центре овальной структуры размещено тело апопе-

ридитового серпентинита размером 800 × 200 м (рис. 1, а), ориентированное в северо-западном направлении. Кора выветривания имеет мощность от 2 до 35 м - максимальная над серпентинитовым массивом и в зонах тектонических нарушений.

Рудные залежи характеризуются линзовидной и столбообразной формой мощностью 0,5-8,0 м и протяженностью 50-150 м. В верхней части хромовых рудных залежей, до глубин 100-300 м [2], в линейных корах выветривания залегают силикатные никелевые, а также комплексные хром-никелевые руды. В южной части массива выделяется рудная зона с серией тел массивных и вкрапленных руд длиной до 350 и мощностью до 17 м со средним содержанием, %: Cr₂O₃ - 32,01, Ni и Co - 1, Cu - 0,2.

Осадочные породы представлены глинами с прослойкой песков и суглинков, почвы - черноземы типичные среднегумусные тяжелосуглинистые (рН - почвенного раствора 7,0-7,7).

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объект исследования - солевые ореолы никеля разного происхождения.

Представленный в работе аналитический материал получен с помощью физических и химических методов анализа. Распределения химических элементов изучено с помощью эмиссионного спектрального анализа, определение валового содержания - с помощью метода атомной абсорбции. Для обнаружения слабых аномалий, скрытых уровнем помех, при определении валового содержания химических элементов в почвах изучалось содержание подвижных форм.

Для извлечения подвижных форм (меди, цинка, никеля, кобальта) предварительно просеянную и