АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ЛАБОРАТОРИЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
им. Ф. П. САВАРЕНСКОГО

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

(Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1963

Я. Б. Смирнов и Л. А. Матвеева

О нейтрализующей способности горных пород [1]

В статье излагаются результаты экспериментального изучения нейтрализующей способности горных пород по отношению к кислым растворам, характерным для зоны гипергенеза сульфидных месторождений.

Как было показано С. И. Смирновым (1958, 1960), изучение нейтрализующей способности горных пород имеет принципиальное значение для понимания и объяснения геохимической истории подземных вод в процессах гипергенеза рудных месторождений. Она проявляется при химическом взаимодействии водных растворов и вмещающих их горных пород и обусловливает изменение концентрации водородных ионов в растворах в сторону создания нейтральной их реакции (pH≈7). Так как концентрация водородных ионов в растворах при взаимодействии их с минералами и горными породами может меняться не только за счет нейтрализации, но и за счет гидролиза, то экспериментальные исследования проводились в двух направлениях: изучалось взаимодействие минералов и горных пород с нейтральными водными растворами и взаимодействие горных пород с кислыми растворами.

При проведении экспериментов использовались минералы и горные породы зоны окисления полиметаллического месторождения Тетюхе из коллекции С. И. Смирнова, осадочные гипсы Таджикской депрессии из коллекции Л. С. Балашова и химически чистые соли, а из растворов — водный бидистиллят (pH=6,6) и серная кислота (pH=1,5; 2,3; 3,2).

Нейтрализация водных растворов при взаимодействии их с минералами изучалась Нишихара (Nishihara, 1914), Стефенсом (Stevens, 1934) и Маршаком (1950). Стефенс и Каррон (Stevens and Carron, 1948) и В. Н. Карюкина (1957) разработали метод диагностики минералов по величине pH их суспензий. Взаимодействие нейтральных и кислых растворов с минералами

[1] Работа проводилась в 1960—1961 гг. под руководством С. И. Смирнова.

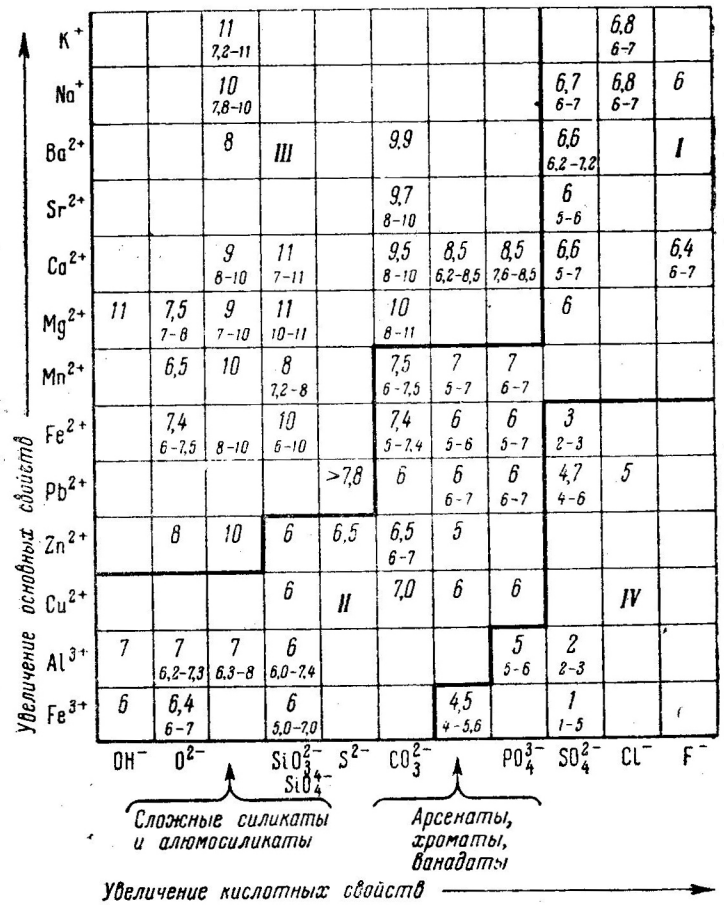

Рис. 1. Значения pH суспензий минералов по данным Р. Е. Стефенса и М. К. Каррона, Ф. Маршака, В. Н. Карюкиной, П. А. Удодова, И. П. Онуфриенка, П. В. Кристалева

и горными породами изучалось П. А. Удодовым, И. П. Онуфриенком, П. В. Кристалевым (1959). Нейтрализующая способность горных пород по отношению к гипергенным растворам на примере зоны окисления полиметаллических месторождений Приморья изучалась С. И. Смирновым (1960).

Нами составлена сводка результатов измерений pH суспензий минералов по данным ряда исследователей. На рис. 1 по горизонтали перечислены кислотные радикалы в порядке увеличения кислотности, по вертикали — катионы в порядке увеличения основности. Сила кислотных и основных свойств

оценивалась по константам ионизации соответствующих кислот и оснований.

В клетках на пересечениях катионов и кислотных радикалов крупным шрифтом показаны значения pH суспензий минералов, наиболее простых по химическому составу: ортоклаза ($K[AlSi_3O_8]$), альбита ($Na[AlSi_3O_8]$), волластонита ($CaSiO_3$), кальцита ($CaCO_3$), барита ($BaSO_4$), вольфрамита ($[Fe, Mn]WO_4$), галита ($NaCl$), флюорита (CaF_2) и др. Если простое соединение в природе не обнаружено (например, $CuCO_3$), то дается значение pH суспензии наиболее распространенного минерала (в приведенном выше примере pH суспензии малахита). Мелким шрифтом указаны пределы изменений pH суспензий минералов, попадающих в одну клетку. Например, в клетке, соответствующей Ca^{2+} и кислотным радикалам SiO_{32}^{-} и SiO_4^{4-}, крупным шрифтом указана величина pH суспензии волластонита (11), а мелким шрифтом — пределы изменения pH суспензий в группе минералов, попадающих в эту клетку: андрадит $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ — pH>7,8; гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ — pH>7,8; родонит $(Mn, Ca)SiO_3$ — pH>7,8; диопсид $Ca, Mg(SiO_3)_2$ — pH≈ ≈7(?) и др.

Как показала В. Н. Карюкина (1957), варьирование pH объясняется различием в химическом составе минералов данной группы. Вместе с тем установлено, что суспензии минералов одного и того же состава могут иметь неодинаковую величину pH, например: сидеритов 5—7,4, доломитов — 8—11, родохрозитов 6—7,5 и т. д. Для сидеритов и родохрозитов В. Н. Карюкина объясняет это явление наличием в минералах изоморфной примеси Mg и считает, что определение pH суспензий минералов помогает ориентироваться в условиях их образования. Таблица иллюстрирует зависимость pH суспензий от кислотно-основных свойств минеральных видов и показывает, что подавляющее большинство минералов образует суспензии со щелочными и нейтральными значениями pH.

Взаимодействие минералов и горных пород с нейтральными водными растворами (pH водных суспензий минералов и горных пород)

Изучалась зависимость pH суспензий минералов и горных пород от следующих факторов:

1) продолжительности опыта;
2) соотношения твердой и жидкой фаз;
3) наличия примесей.

Методика определения pH суспензий минералов и горных пород заключалась в следующем: навеска минерала помещалась в агатовую ступку и растиралась с бидистиллятом (pH=6,6); весовое отношение породы к воде составляло обычно 1 : 10. Непосредственно в ступке потенциометрически производились замеры pH через каждые 5 *мин* до установления постоянного значения pH. Температура растворов во время опытов была 18—20°.

Изучение зависимости pH суспензий от продолжительности опыта было проведено на 24 образцах (табл. 1). В результате

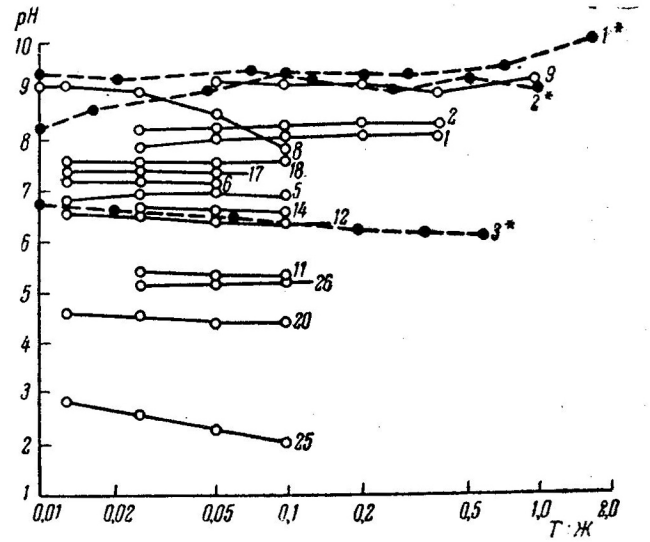

Рис. 2. Зависимость pH суспензий минералов от весового соотношения твердой и жидкой фаз (Т : Ж)

Цифры на графике соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 3, помеченные звездочкой — данные Ф. Маршака; *1** — натролит; *2** — магнезит; *3** — гематит

установлено, что такая зависимость существует лишь для 6 изучавшихся минералов — аурихальцита, гидроцинкита, гипса из карбонатной толщи, кальцита, галенита и пирита; в остальных случаях определенной зависимости не наблюдалось. Зависимость pH суспензий от продолжительности опыта мы объясняем наложением на процессы гидролиза других процессов, например: для сульфидов — процессов окисления, для кальцитов — длительностью установления карбонатного равновесия.

Зависимость pH суспензий от соотношения твердой и жидкой фаз была изучена нами на 14 образцах; результаты опытов приведены на рис. 2. Как следует из полученных значений, зависимость pH суспензий минералов от соотношения твердой и жидкой фаз существует (в пределах изученных соотношений) для жильного кальцита, частично замещенного гипергенным гипсом (табл. 2), для гипса из соленосной толщи и пирита. Для остальных образцов изменение pH суспензий остается в пределах

Таблица 1

Зависимость pH суспензий горных пород и минералов от продолжительности опыта

Продолжительность опыта, *мин*	pH суспензий																					
	кварцевый порфир	глинистый сланец	песчаник	пиролюзит	каламин	аурихальцит	гидроцинкит	кальцит	известняк	кальцит	гипс						лимонит		стронцианит	витерит	пирит	галенит
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
5	8,01	8,25	9,25	6,55	6,77	6,75	6,98	7,8	9,17	9,28	5,38	6,54	6,82	6,85	6,93	6,95	7,14	7,63	4,50	7,63	8,09	8,9	5,4	6,2
10	8,05	8,21	9,20	6,60	6,86	6,98	7,10	7,85	9,20	9,30	5,32	6,58	6,70	6,77	7,04	7,04	7,25	7,58	4,41	7,55	8,0	8,8	2,8	6,0
15	7,96	8,28	9,20	6,60	6,92	7,06	7,25	7,85	9,17	9,21	5,32	6,45	6,68	6,70	7,05	7,05	7 52	7,65	4,38	7,51	8,05	8,85	2,15	5,53
20		8,20	9,18	6,61		7,15	7,35	7,82	9,04	9,10	5,42	6,40	6,73	6,75	6,99		7,44	7,73	4,54	7,60	8,01	8,85	2,0	5,28
25				6,58		—	7,40	7,85	—	—	5,38	6,45					7,55		4,40	7,58	8.10			
30				6,55		7,10	7,51		—	—	5,35								4,52					
45							7,45		—	—									4,50					
60							7,48		8,5**	8,37**									4,51					

* Номера образцов соответствуют номерам в табл. 3.
** После двух часов.

точности опыта (±0,1 pH). На рис. 2 также показаны на конкретных примерах полученные Ф. Маршаком три возможных случая зависимости pH суспензий минералов от соотношения твердой и жидкой фаз.

Таблица 2

Зависимость pH суспензий кальцита от степени разбавления

Продолжительность опыта, *мин*	Весовое отношение породы к раствору			
	1 : 10	1 : 20	1 : 40	1 : 80
5	7,8	8,55	8,9	9,10
10	7,85	8,58	8,95	9,08
15	7,85	8,60	8,95	9,05

Полученные нами данные, а также данные других исследователей показывают, что pH суспензий большинства минералов не зависит от степени их разбавления и продолжительности опыта. Этот факт вполне согласуется с теоретическими представлениями о процессах гидролиза. Как показывает опыт, равновесие значений pH в системе минерал — вода при большом избытке твердой фазы и энергичном растирании устанавливается довольно быстро (практически менее чем за 5 *мин*), а pH водной фазы

определяется гидролизом растворимой части минерала. Гидролиз является разновидностью реакций обменного разложения и идет по схеме:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-;\ B^+ + H_2O \rightleftarrows H^+ + BOH \text{ (реакция кислая)}$$
$$\text{или } A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \text{ (реакция щелочная).}$$

На рис. 1 жирными линиями выделены поля минералов, гидролиз которых идет по одной из четырех теоретических возможных схем: I и II — соли одновременно сильных или слабых кислот и оснований, реакция близка к нейтральной (pH=6—8); III — соль слабой кислоты и сильного основания, реакция щелочная (pH>8); **IV** — соль слабого основания и сильной кислоты, реакция кислая (pH<6).

Особый интерес представляет гидролиз малорастворимых соединений, pH гидролиза которых можно подсчитать по формуле (Кольтгоф и Стенгер, 1950):

$$x = \sqrt[3]{\frac{S_{BA}}{f_1^2\left(x + \sqrt{K_{гидр}}\right)}},$$

где $x = \sqrt{A^-}$; A — часть анионов, которая реагирует с образованием малодиссоциированного соединения; S_{BA} — произведение растворимости соответствующей соли; $K_{гидр}$ — константа гидролиза; f — коэффициент активности (для малорастворимых солей близок к единице).

Отсюда легко находится pH гидролиза. Значения pH, рассчитанные по этой формуле, составляют для магнезита 10,8, кальцита — 9,9, витерита — 9,9, стронцианита — 9,7.

Как следует из приведенной формулы, pH гидролиза малорастворимых соединений зависит от их растворимости и константы гидролиза. Так как растворимость большинства минералов обычно очень мала, то для них можно менять соотношение твердой и жидкой фаз (от 1 : 1 до 1 : 100 в исследованных нами случаях), конечно при условии достижения насыщения раствора; pH системы в этом случае не меняется.

Итак, pH водных суспензий минералов (подчеркиваем — для минералов чистых и с инертными примесями) есть pH гидролиза и для большинства из них не зависит от продолжительности опыта и соотношения твердой и жидкой фаз. Однако существуют отклонения от этого правила (см. табл. 1 и 2, а также рис. 2), которые будут объяснены ниже.

В табл. 3 сведены величины pH суспензий горных пород и минералов различного генезиса, определенные нами по описанной выше методике. Как видно из этой таблицы, минералы одинакового состава, но различного генезиса имеют различные значения pH суспензий. Так, например, pH суспензии гипса, образовавшегося в зоне окисления, составляют 5,3—6,4, гипса химически чистого и гипса из соленосных толщ — 6,7—7,1, осадочного гипса из карбонатных толщ — 7,5—7,7; pH суспензии кальцита, частично замещенного гипергенным гипсом, равно 7,8, а суспензии кальцита осадочного и химически чистого — 9,2—9,5; pH суспензии гидроокислов железа, образовавшихся из кислых растворов, равны 4,5, а образовавшихся в карбонатной толще — 7,6.

В связи с изложенным возникают вопросы: чем объяснить различные значения pH суспензий минералов разного генезиса? Чем вызвано ранее отмеченное изменение pH суспензий при разбавлении? Могут ли pH суспензии служить дополнительным диагностическим признаком минерала?

Для ответа на эти вопросы следует обратиться к теории гидролиза. Как видно из вышеприведенной формулы, величина pH в системе минерал — вода всегда постоянна для системы, состоящей из химически чистых компонентов. Минералы же практически никогда не являются чистыми соединениями, а содержат те или иные примеси. Теоретически нетрудно показать, что на гидролиз малорастворимых соединений большое влияние оказывает наличие в растворе других солей. Например, избыток ионов кальция в растворе подавляет гидролиз карбоната кальция (действие одноименного иона), а pH в системе лимонит — вода при наличии небольшого количества сернокислого железа будет определяться гидролизом последнего. Приведенные в табл. 3 данные хорошо иллюстрируют это положение.

Таблица 3

pH суспензий некоторых горных пород и минералов

№ обр.	Горные породы и минералы	pH суспензии	Примечание
1	Кварцевый порфир, Тетюхе	8,0	
2	Глинистый сланец, Тетюхе	8,2	
3	Песчаник, Тетюхе	9,2	
4	Пиролюзит, Тетюхе	6,5	
5	Каламин, Тетюхе	6,85	
6	Аурихальцит, Тетюхе	7,1	
7	Гидроцинкит, Тетюхе	7,5	
8	Кальцит жильный, Тетюхе	7,85—9,05	Качественно определялись Ca^{2+} и SO_4^{2-}
9	Известняк, Тетюхе	9,25	
10	Кальцит, х. ч.	9,2—9,4	
11	Гипс гипергенный, скрытокристаллический, Тетюхе	5,3	Качественно определялось Fe^{2+}
12	Гипс гипергенный кристаллический, Тетюхе	6,4	
13	Гипс, х. ч.	6,7	
14	Гипс из соленосной толщи, Таджикская депрессия	6,8	
15	Гипс вторичный с битумом, Таджикская депрессия	7,0	
16	Гипс вторичный из глинистой толщи, Таджикская депрессия	7,05	
17	Гипс осадочный из доломитовой толщи, Таджикская депрессия	7,5	
18	Гипс-селенит осадочный, Таджикская депрессия	7,7	
19	Ярозит, данные В. Н. Карюкиной	4,4—5,0	Качественно определялись Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, SO_4^{2-}
20	Лимонит, Тетюхе	4,5	
21	Лимонит, данные В. Н. Карюкиной	7	
22	Лимонит из меловой толщи, Донбасс	7,6	
23	Стронцианит, х. ч	8,1	
24	Витерит, х. ч.	8,9	
25	Пирит, Тетюхе	2—5,4	Качественно определялись Fe^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}
26	Галенит, Тетюхе	5,2	

Для подтверждения сказанного было проведено изучение изменения pH водных растворов чистых солей $CaCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при их различных соотношениях. Опыт проводился следующим образом.

В агатовую ступку помещалась навеска карбоната кальция (200 *мг*) и растиралась с бидистиллятом (pH=6,6) в течение 3 *мин*. Величина pH суспензии в этом случае равнялась 9,2—9,4, а концентрация карбоната кальция, определенная трилонометрическим методом (точность 0,5 *мг/л*), составляла 12,6 *мг/л* (насыщенный раствор, $t=20°$ C). Затем в ступку добавлялся раствор сульфата кальция, смесь быстро перемешивалась и сразу же потенциометрически определялась величина pH суспензии. Объем раствора во всех опытах был равен 10 *мл*. Система от углекислоты воздуха не изолировалась, в связи с чем возникает вопрос о границах достоверности результатов опыта.

Выше было отмечено уменьшение pH суспензии кальцита во времени (табл. 1). Это уменьшение объясняется постепенным установлением в системе, открытой для CO_2 атмосферы, карбонатного равновесия. Так, pH водной суспензии кальцита, не содержащей CO_2, равняется 9,9 (содержание $CaCO_3$ в растворе примерно 13 *мг/л*); если же суспензия $CaCo_3$ находится в равновесии с углекислотой воздуха, то pH ее равняется 8,4—8,5[1] (содержание $CaCO_3$ в растворе составляет примерно 60 *мг/л*). Это равновесие устанавливается медленно, и в проведенных нами опытах для достижения его потребовалось бы более часа. Определения pH в системе $CaCO_3$ — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ проводились строго через 5 *мин*, и концентрация $CaCO_3$ всегда равнялась 12,5—13 *мг/л*, т. е. методика опыта позволяла фиксировать только первую стадию гидролитического изменения pH в системе чистых солей $CaCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; это изменение объяснялось их различными соотношениями. Результаты опыта отражены на графике (рис. 3), из которого видно, что небольшая примесь гипса в кальците или кальцита в гипсе может существенно влиять на величину pH суспензии. С уменьшением относительного значения в суспензии гипсовой составляющей pH системы возрастает. Следовательно, можно сделать вывод, что разбавление суспензий кальцита, содержащих гипс, должно вести к повышению pH, поскольку влияние гипсовой составляющей постепенно уменьшается до нуля. Таким образом, опыт указывает на возможное влияние малых примесей в минералах на величину pH их суспензий. Примеси в минералах с точки зрения влияния их на pH суспензий могут быть, очевидно, активными или инертными. К активным следует относить примеси минералов III, IV и частично I групп, к инертным — II и большей части I групп (см. рис. 1). Примеси могут быть подразделены также по механизму действия.

[1] pH равновесной системы можно рассчитывать теоретически по формуле, предложенной Е. Бэром: $pH = pK_1 - 0{,}5\sqrt{\mu} + \lg\frac{(HCO_3^-)}{(CO_2)}$, где pK_1 — отрицательный логарифм первой константы диссоциации H_2CO_3; μ — ионная сила раствора, которую в случае расчета pH суспензии можно считать равной нулю; $[HCO_3^-]$ и $[CO_2]$ — в молях на литр.

Опытные данные позволяют сделать следующие выводы:

1) pH суспензий минералов зависит от наличия в них малых активных примесей, усиливающих или подавляющих процессы гидролиза;

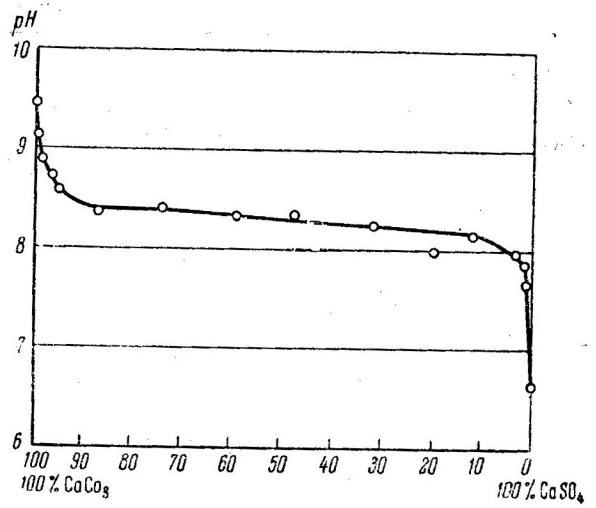

Рис. 3. Зависимость pH от соотношения в растворе чистых солей $CaCO_3$—$CaSO_4$

2) pH суспензий минералов может служить дополнительным диагностическим признаком и, поскольку характер примесей определяется условиями минералообразования, может облегчить установление генезиса минерала;

3) определение pH суспензий сульфидных минералов ввиду их легкой окисляемости следует проводить в условиях изоляции от кислорода, а карбонатов — от углекислоты воздуха.

Изучение взаимодействия горных пород с кислыми растворами (нейтрализующая способность горных пород)

Изучались следующие зависимости нейтрализующей способности горных пород: 1) от химического и минералогического состава пород; 2) от начальной кислотности растворов; 3) от скорости движения растворов в породе.

Для изучения нейтрализующей способности горных пород были использованы известняк, песчаник, глинистый сланец и

кварцевый порфир (Южное Приморье). Микроскопическое изучение этих пород проведено В. Г. Крюковой.

Кварцевый порфир (Cr_2). Структура породы гранобластовая, размер зерен от 0,01 до 4 *мм*. Главные минералы — кварц 65%, геденбергит 20%, эпидот 10%; второстепенные — апатит, рудные минералы, серицит, хлорит, каолин, альбит.

Химический состав горных пород (в %)

Порода	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	S	CO_2	H_2O гигр.	П. п. п.	Сумма
Кварцевый порфир	76,0	0,07	13,71	0,82	0,40	Нет	0,17	0,54	4,13	2,14	Нет	Следы	0,30	0,55	1,22	99,75
Глинистый сланец	61,98	0,64	18,84	5,98	0,42	0,10	2,44	0,56	2,92	0,39	0,20	0,37	0,68	0,50	4,56	99,9
Песчаник	71,79	0,33	10,19	0,87	1,89	0,03	1,75	3,82	1,93	2,37	0,11	Следы	4,4	0,23	4,28	99,59
Известняк	0,26	Нет	0,34	Следы	Следы	Нет	0,42	56,06	—	0,32	Следы	Следы	40,5	—	42,96	100,36

Глинистый сланец (Mz_1). Структура породы лепидобластическая, размер минеральных частиц не более 0,015 *мм*. Главные минералы — гидрослюды 90%, кварц 5%, второстепенные — тонкодисперсный карбонат, пирит, турмалин, хлорит, плагиоклаз, лейкоксен.

Песчаник полимиктовый (Mz_1). Структура неравнозернистая, размер зерен от 0,08 до 2 *мм*. Обломочные зерна (60—65%) — плагиоклаз 40%, микроклин 30%, кварц 25%, мусковит и обломки пород 5%. Цемент карбонатный базальный 30—35%.

Известняк (T). Структура массивная, размеры зерен кальцита до 0,5 *мм*. Примеси — пирит, кварц (менее 5%).

Химический состав пород приведен в табл. 4. Для всех опытов применялась фракция размером 0,5—1 *мм*.

Изучение зависимости нейтрализующей способности горных пород от их химического и минералогического состава в условиях стационарной фильтрации. Этот опыт является продолжением исследований, проведенных в 1957 г. (Смирнов, 1960). Методика опыта: в четыре фильтрационные колонки диаметром 2 *см* и длиной 25 *см*, со стеклянным фильтром и краном внизу загружались навески известняка, песчаника, глинистого сланца и кварцевого порфира с таким условием, чтобы их активно реагирующая поверхность была примерно одинакова. Пористость загруженных пород соответственно составляла: 42,2; 49,9; 46,7 и 49,8%,

Через колонки с одинаковой скоростью пропускался раствор серной кислоты и на выходе потенциометрически измерялось pH раствора через определенные промежутки времени. Опыт проводился дважды: с начальными значениями pH раствора серной кислоты, равными 1,5 и 2,3.

Результаты опыта представлены на графике (рис. 4), по которому видно, что при нейтрализации серной кислоты (pH = 1,5) известняком pH раствора после мгновенного повышения в первый момент практически не меняется, и реакция будет протекать до полного растворения известняков. Количество кальция в фильтрате постоянно, углекислота выделяется в течение всего опыта. В опыте с песчаником pH фильтрата постепенно понижается; очевидно, оно достигнет своего минимального значения при полном растворении карбонатной составляющей. Содержание кальция в фильтрате также снижается, а углекислота практически прекращает выделяться примерно через 50 часов после начала опыта.

Изменение фильтратов, прошедших через глинистый сланец и кварцевый порфир, сходно: pH их вслед за мгновенным повышением быстро снижается, так же как и содержание кальция. Последнее меняется в опыте с глинистым сланцем — от 940,3 *мг/л* в начале опыта до 159 *мг/л* через 5 часов и практически до нуля через трое суток; в опыте с кварцевыми порфирами — от 669,5 *мг/л* в начале опыта до 172,3 *мг/л* через 3,5 часа и до нуля через 30 часов. Выделение углекислоты из глинистого сланца прекращается примерно через 7 часов после начала опыта, из кварцевого порфира — через 5 часов. Как видно из приведенных данных, нейтрализующая способность всех пород зависит от содержания в них карбонатов. Выщелачивание карбонатов из силикатных пород приводит к быстрому уменьшению их нейтрализующей способности.

Фильтраты анализировались также на магний, двух- и трехвалентное железо. Магний вел себя во всех изученных образцах подобно кальцию, а железа в фильтратах оказывалось тем больше, чем ниже было pH.

Для иллюстрации влияния начального значения pH раствора на рис. 4 приведены дополнительные кривые изменения pH фильтратов через глинистый сланец и кварцевый порфир, полученные при начальном pH раствора серной кислоты, равном 2, 3.

Анализ полученных данных приводит к следующим выводам.

1. Существует четкая зависимость нейтрализующей способности горных пород от их химического и минералогического состава. По интенсивности нейтрализации можно составить следующий ряд (в порядке убывания интенсивности): известняк — песчаник — глинистый сланец — кварцевый порфир.

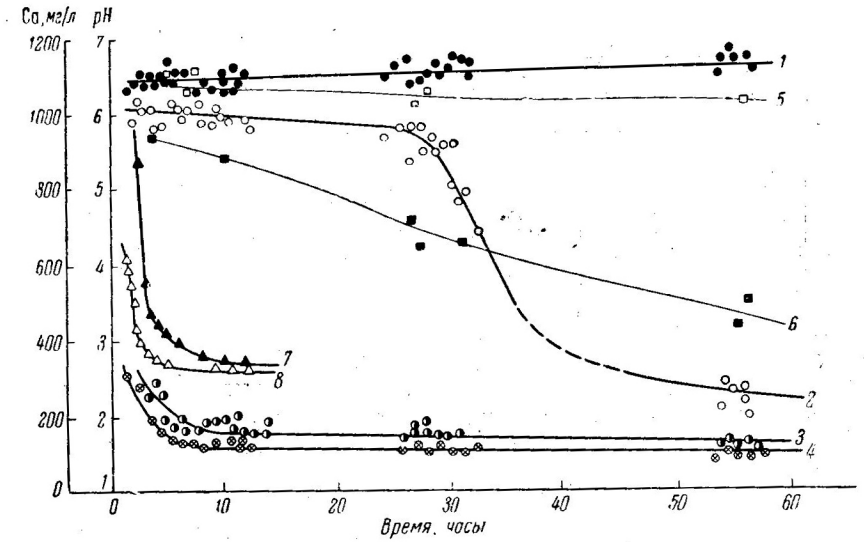

Рис. 4. Зависимость pH от времени при нейтрализации кислых растворов горными породами (опыт в условиях стационарной фильтрации)

Начальное pH кислоты равно 1,5. *1* — известняк; *2* — песчаник; *3* — глинистый сланец; *4* — кварцевый порфир; *5* — концентрация Ca в растворе, профильтровавшемся через известняк; *6* — концентрация Ca в растворе, профильтровавшемся через песчаник; начальное pH серной кислоты 2,35; *7* — глинистый сланец; *8* — кварцевый порфир

2. Нейтрализующая способность изучавшихся горных пород прямо зависит от содержания в них карбонатов. Можно думать, что на нейтрализующую способность влияет также форма нахождения карбонатного материала в породе (кальцит в случае известняков, карбонатный цемент в песчаниках, тонкодисперсный карбонат в глинистых сланцах).

3. Нейтрализующая способность горных пород зависит от pH исходного раствора. Чем кислее исходный раствор, тем энергичнее он нейтрализуется.

Изучение зависимости нейтрализующей способности горных пород от их химического и минералогического состава в условиях постоянства объема раствора.

Методика опыта. В два цилиндра помещались навески глинистого сланца и кварцевого порфира (фракция 0,5—1 *мм*) и добавлялся раствор серной кислоты с pH, равным 3,2; весовое отношение породы к раствору 1 : 20. Затем цилиндры встряхивались на механическом встряхивателе, и через интервалы времени 30—60 *мин* потенциометрически измерялась величина pH суспензии. При достижении постоянного значения pH в цилиндры добавлялись новые порции породы, снова производилось встряхивание, затем измерение pH и т. д. Для изучения химического состава получающихся растворов на анализ отбирались пробы с установившимися значениями pH.

Зависимость изменения pH от продолжительности опыта показана на графике (рис. 5). Вертикальные линии обозначают время добавления новых порций породы и отбора проб (пробы отобраны через 2, 5, 9 и 29 суток после начала опыта); пунктирные линии — процесс достижения частного равновесия по pH.

Взаимодействие раствора серной кислоты с глинистым сланцем. При нейтрализации раствора серной кислоты глинистым сланцем в течение примерно 20 суток pH непрерывно повышается, затем наблюдается также непрерывное его понижение (см. рис. 5). Нейтрализация раствора серной кислоты глинистым сланцем идет значительно быстрее, чем нейтрализация кварцевым порфиром. На кривой изменения pH для глинистого сланца можно наметить три точки перегиба. Как будет показано ниже, участки кривой, заключенные между этими точками, соответствуют различным процессам, протекающим при взаимодействии твердой и жидкой фаз.

Химический состав полученных растворов приведен в табл. 5. Методика опытов позволяет рассматривать химический состав каждой последующей пробы как результат взаимодействия предыдущей пробы с горной породой (наложение процессов). Например, химический состав раствора в графе 3 табл. 5 можно рассматривать как результат взаимодействия раствора, имеющего состав, указанный в графе 2, с глинистым сланцем. Изменение химического состава раствора будет равно разности концентраций ионов в графах 3 и 2.

Для характеристики изменения химического состава растворов были вычислены показатели изменения концентрации ионов в единицу времени — $П_к$. Вычисление их производилось по формуле:

$$П_к = \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где $\Delta C = C_{к+\Delta t} - C_к$; $C_{к+\Delta t}$ и $C_к$ — концентрации иона в моменты опробования, *мг/л*; Δt — интервал времени между двумя последовательными опытами, сутки.

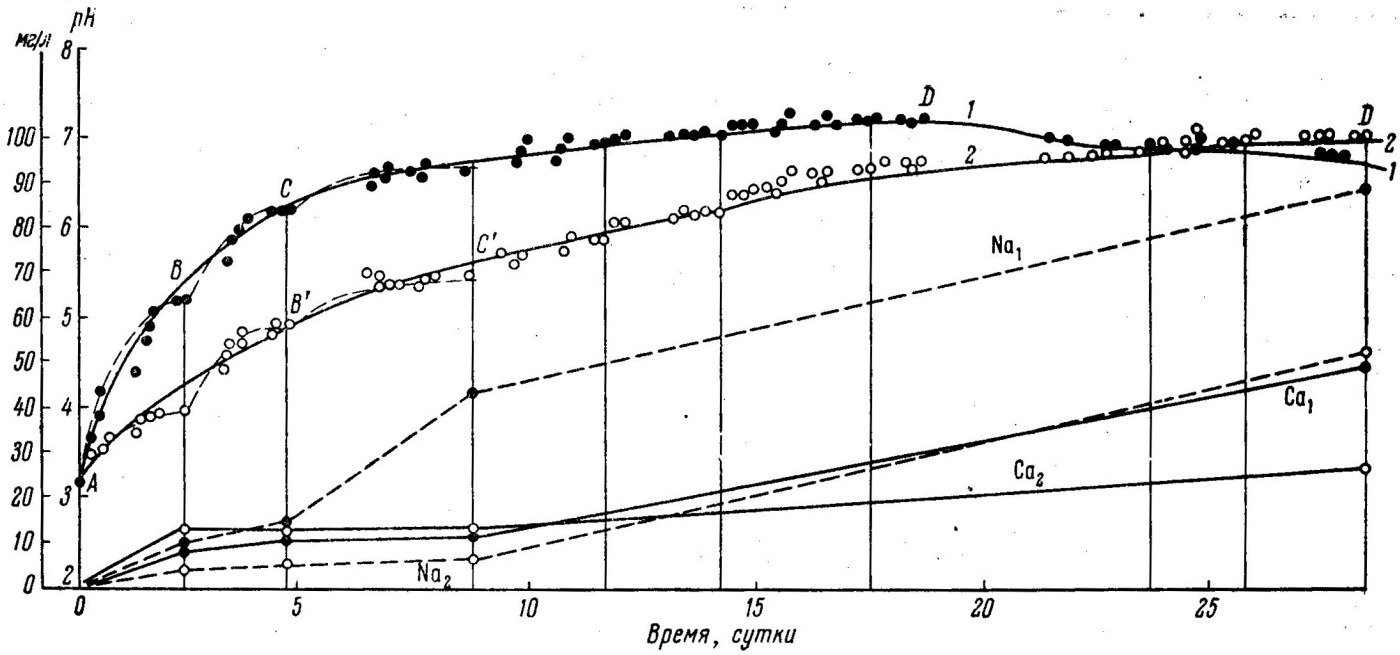

Рис. 5. Зависимость pH от времени при нейтрализации кислых растворов глинистыми сланцами и кварцевыми порфирами (опыт в условиях постоянного объема раствора)

1 — глинистый сланец; *2* — кварцевый порфир

Таблица 5

Химический состав проб, полученных при взаимодействии раствора серной кислоты с глинистым сланцем

№ пробы и время ее отбора (от начала опыта), сутки	pH пробы		Химический состав пробы*										
	суспензия	отфильтрованный раствор	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}	SiO_2	Σ анионов / Σ катионов, *мг·экв*	$K = \frac{\Delta r HCO_3^-}{\Delta r SO_4^{2-}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	Исходный раствор серная кислота; pH=3,2		—	—	53,5	—	—	—	—	—	—	—	—
2	5,25	5,7	4,27	Нет	57,61	9,18	4,8	9,57	0,75	0,5	10	1,269	0,08
2,5			1,7	—	1,6	3,7	1,9	3,8	0,3	0,2	4	1,326	
3	6,20	6,6	23,79	Нет	57,61	10,42	3,89	13,765	<0,005	<0,01	12	1,589	→∞
5			7,8	—	0	0,5	—0,4	1,7	0	0	0,8	1,478	
4	6,6	7,0	62,22	Нет	80,24	12,63	4,38	43,4	<0,005	Нет	22—23	2,691	1,7
9			7,7	—	4,5	0,44	0,1	5,9	0	0	3,4	2,877	
5	6,70	7,15	50,03	Нет	351,83	49,30	17,51	88,7	Нет	Нет	40	8,145	0
29			—0,6	—	13,6	1,8	0,7	2,3	—	—	0,85	7,759	

* Верхняя строка — концентрация иона, *мг/л*; нижняя — показатель изменения концентрации иона в единицу времени.

Численные значения этих показателей приведены в табл. 5 и 6. Для характеристики процесса выноса химических элементов из горных пород при взаимодействии их с растворами были подсчитаны коэффициенты интенсивности выноса элементов $K_и$ по следующей формуле:

$$K_и = \frac{\Delta C \cdot 100}{\Delta M} \cdot \frac{1}{C_п},$$

где M — минерализация раствора, *мг/л*; $C_п$ — содержание элемента в породе, %; остальные обозначения — те же, что и в предыдущей формуле.

Первый множитель уравнения представляет собой процентное содержание элемента в растворе, второй — в породе. По изменению химического состава растворов (табл. 5) процесс взаимодействия их с глинистым сланцем можно разделить на четыре этапа, которые совпадают с выделенными на кривой изменения pH (см. рис. 5) участками *AB*, *BC*, *CD* и *DE*.

Первый этап на графике соответствует участку кривой *AB*, а в табл. 5 — графам 1 и 2. На первом этапе опыта идет нейтрализация раствора серной кислоты химически активными компонентами породы, о чем свидетельствует следующее: изменение pH от 3,2 до 5,25 (полная нейтрализация серной кислоты); очень незначительное содержание сульфат-иона, образующегося за счет окисления дисульфидов (SO_4^{-2} сульфидное) и гидрокарбонат-иона, увеличение содержания таких катионов, как кальций и натрий.

Происходящие процессы можно также охарактеризовать изменением коэффициента $K = \frac{\Delta r HCO_3}{\Delta r SO_4}$. В процессе нейтрализации этот показатель равен 0,08. Как следует из табл. 5, на процесс нейтрализации накладываются процессы сернокислотного и углекислотного разрушения породы, хотя и в незначительной степени. Нейтрализация раствора серной кислоты происходит за счет карбонатов щелочноземельных металлов, а также за счет разрушения силикатных минералов породы.

Интенсивность выноса элементов из породы в процессе нейтрализации кислого раствора можно представить в виде следующего ряда[1]: Na (43) > Ca (24) > Mg (3,4) > Fe^{2+} (2,4) > SiO_2 (0,16) > > Fe^{3+} (0,12).

Из приведенного ряда видно, что интенсивность выноса Na и Ca в процессе нейтрализации кислого раствора при наложении других процессов примерно одинакова.

[1] В скобках показаны коэффициенты интенсивности выноса элементов из породы — $K_и$.

Второй этап на графике соответствует участку кривой *BC*, а в табл. 5 — графам 2 и 3. Серная кислота полностью нейтрализована, концентрация SO_4^{2-} сульфидное равна нулю, концентрация HCO_3^- возрастает на 19,5 *мг/л*, что указывает на развитие только углекислотного разрушения породы. Из изменения химического состава растворов видно, что углекислотному разрушению подвергаются в основном щелочные силикаты и алюмосиликаты, в результате чего и происходит повышение pH. Интенсивность выноса элементов из породы в процессе ее углекислотного разрушения: Na (50) > Ca (8) > SiO_2 (0,5).

Это свидетельствует о гораздо большей интенсивности выноса натрия по сравнению с кальцием в ходе этого процесса; не выносятся Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, S (магний не выносится, очевидно, из-за малого его содержания в породе).

Третий этап на графике соответствует участку кривой *CD*, в табл. 5 — графам 3 и 4. Резкое увеличение в растворе содержания HCO_3^- и SO_4^{2-} сульфидное свидетельствует о развитии смешанного процесса разрушения породы — углекислотного и сернокислотного, причем углекислотное разрушение преобладает (коэффициент $K = \frac{\Delta r HCO_3}{\Delta r SO_4} = 1{,}7$); pH раствора повышается незначительно. Изменение химического состава раствора указывает на то, что в ходе смешанного процесса разрушаются преимущественно щелочные силикаты и алюмосиликаты (как и во втором этапе). Интенсивность выноса элементов из породы: Na (120) > Ca (5,3) > > SiO_2 (0,17), что свидетельствует о значительно большей интенсивности выноса натрия, по сравнению с кальцием, в этом процессе; не выносятся Mg, Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Четвертый этап на графике соответствует участку кривой *DE* в табл. 5 — графам 4 и 5. Увеличение содержания SO_4^{2-} сульфидное и уменьшение содержания HCO_3^- показывают, что на этом этапе идет только сернокислотное разрушение породы (коэффициент $K = \frac{\Delta r HCO_3}{\Delta r SO_4}$ меньше нуля), вследствие чего pH раствора понижается.

Активным фактором процесса является серная кислота (SO_4^{2-} сульфидное), образующаяся в результате длительного и интенсивного взаимодействия дисульфидов породы с кислородом воздуха. Изменение химического состава раствора показывает, что одинаково разрушаются силикаты как щелочных, так и щелочноземельных металлов. Интенсивность выноса элементов из породы в ходе ее сернокислотного разрушения: Na (51) > Ca (24) > Mg (2,3) > > SiO_2 (0,07), откуда видно, что интенсивность выноса натрия всего вдвое больше, чем кальция; не выносятся Fe^{2+}, Fe^{3+}.

Полученные данные позволяют также сравнить интенсивность выноса одних и тех же элементов при различных процес-

сах; их можно представить в виде рядов (цифры вверху обозначают номер этапа):

$$Na^3 > Na^4 > Na^2 > Na^1;$$

$$Ca^1 = Ca^4 > Ca^2 > Ca^3;$$

$$SiO_2^2 > SiO_2^3 > SiO_2^1 > SiO_2^4.$$

Из этих рядов следует, например, что максимальная интенсивность выноса SiO_2 из породы в процессе углекислотного ее разрушения указывает на преобладающее значение углекислоты в разрушении силикатов, что интенсивность выноса кальция в процессах нейтрализации и сернокислотного разрушения одинакова и т. д.

Взаимодействие раствора серной кислоты с кварцевым порфиром. На рис. 5 видно, что в течение всего опыта pH раствора при взаимодействии его с кварцевым порфиром непрерывно повышается. Наметить на кривой pH точки перегиба, так же как для глинистого сланца, не представляется возможным, поэтому точки смены процессов B' и C' нанесены по изменению химического состава раствора (табл. 6). Можно выделить три этапа взаимодействия кварцевого порфира с растворами (по изменению химического состава последних, а также по изменению pH).

Первый этап на графике соответствует участку $A'B'$, в табл. 6 — пробам 1, 2 и 3. Коэффициент $K = \frac{\Delta rHCO_3}{\Delta rSO_4} = 0$, pH повышается с 3,2 до 4,88 (полная нейтрализация серной кислоты) — идет нейтрализация раствора серной кислоты без наложения других процессов (содержания HCO_3^- и SO_4^{2-} сульфидное равны нулю). Нейтрализация происходит за счет карбонатов и частично за счет разрушения силикатных минералов породы. Интенсивность выноса элементов из породы только в процессе нейтрализации можно представить в виде следующего ряда: $Mg(48) > Ca(40) > Na(3,7) > Fe^{2+}(0,4) > Fe^{3+}(0,2) > SiO_2(0,15)$.

Из приведенного ряда видно, что интенсивность выноса щелочно-земельных металлов в этом процессе гораздо больше, нежели щелочных; не выносится S.

Второй этап на графике соответствует участку кривой $B'C'$, в табл. 6 — пробам 3 и 4. Так как химическое разрушение породы практически отсутствует, то в этот промежуток времени устанавливается, очевидно, относительное равновесие между породой и раствором. Изменение pH раствора происходит за счет незначительного выщелачивания из породы натрия и кальция. Уменьшение содержания сульфат-иона можно объяснить пределом точности определения.

Третий этап на графике соответствует участку кривой $C'D'$, в табл. 6 — пробам 4 и 5. Увеличение содержания от нуля до

Таблица 6

Химический состав проб, полученных при взаимодействии раствора серной кислоты с кварцевым порфиром

№ пробы и время ее отбора (от начала опыта), сутки	pH пробы		Химический состав проб*												
	суспензия	отфильтрованный раствор	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}	SiO_2	$\frac{\Sigma \text{ анионов}}{\Sigma \text{ катионов}}$ мг-экв	$\frac{\Delta rHCO_3^-}{\Delta rSO_4^{2-}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	Исходный раствор — серная кислота; pH=3,2		—	—	53,5	—	—	—	—	—	—	—	—
2 2,5	3,95	4,08	Нет 0	8,435 3,4	53,5 0	13,166 5,3	4,598 1,8	4,35 1,7	0,125 0,05	0,125 0,05	11 4,4	$\frac{1,368}{1,228}$	0
3 5	4,88	5,5	Нет 0	9,117 0,3	53,5 0	13,56 0,16	4,36 —0,1	4,8 0,2	0,02	Нет	16 2,0	$\frac{1,370}{1,243}$	0
4 9	5,4	6,05	1,22 0,2	10,53 0,3	51,44 —0,4	13,56 0	4,36 0	6,26 0,3	0,01	Нет	16,5—17 0,2	$\frac{1,387}{1,306}$	0
5 29	7,0	7,05	81,7 4,0	21,136 0,5	109,05 2,9	27,32 0,7	4,24 0	52,46 2,3	Следы	Нет	80 3,2	$\frac{4,263}{3,992}$	1,4

* Верхняя строка—концентрация иона, *мг/л*; нижняя—показатель изменения концентрации иона в единицу времени.

определенных значений SO_4^{2-} сульфидное и HCO_3^- указывает на то, что здесь развивается смешанный процесс углекислотного и сернокислотного разрушения породы, причем первый преобладает (коэффициент $K = \frac{\Delta rHCO_3}{\Delta rSO_4} = 4$). Так же как и в случае глинистого сланца, этот процесс протекает в результате длительного и интенсивного взаимодействия твердой и жидкой фаз при наличии кислорода воздуха, приводящего к образованию серной кислоты из дисульфидов породы. Как показывает изменение химического состава раствора, процесс протекает за счет разрушения щелочных и щелочноземельных силикатов породы.

Интенсивность выноса элементов из породы в ходе ее углекислотного и сернокислотного разрушения: Na(14) = Ca(14) > > SiO_2(0,31); не выносятся Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg.

Для кварцевого порфира также можно сопоставить интенсивность выноса одних и тех же элементов при различных процессах (цифры вверху обозначают номер этапа в опыте): $Na^3 > Na^1$; $Ca^1 > Ca^3$; $SiO_2^3 > SiO_2^1$. Эти ряды полностью совпадают с рядами, полученными для глинистого сланца.

Анализ опытных данных, полученных при взаимодействии раствора серной кислоты с глинистым сланцем и кварцевым порфиром, позволяет сделать следующие выводы:

1. Взаимодействие силикатных пород с кислыми растворами протекает в несколько этапов, каждому из которых соответствует определенный физико-химический процесс. Для глинистого сланца выделяются четыре этапа, которым соответствуют процессы нейтрализации, углекислотного, сернокислотно-углекислотного и сернокислотного разрушения породы; для кварцевого порфира — процессы нейтрализации, относительного равновесия породы и раствора, сернокислотно-углекислотного разрушения породы. Различный характер взаимодействия для глинистого сланца и кварцевого порфира можно объяснить различиями в минеральном составе этих пород и содержании в них дисульфидов и карбонатов.

2. Процесс нейтрализации кислых растворов происходит за счет химически активных компонентов породы, в основном за счет карбонатов и частично за счет разрушения силикатных минералов. Интенсивность выноса щелочноземельных металлов в этом процессе выше, чем щелочных.

3. В процессе углекислотного разрушения породы разрушаются в основном щелочные силикаты; интенсивность выноса в этом процессе щелочных металлов значительно выше, чем щелочноземельных. Также можно охарактеризовать и процесс смешанного сернокислотно-углекислотного разрушения породы.

4. Сернокислотное разрушение породы протекает за счет образования серной кислоты при окислении дисульфидов и практически мгновенного ее взаимодействия с минеральными частицами (содержание SO_4^{2-} сульфидное очень велико, а pH падает очень незначительно или даже повышается). Интенсивность выноса щелочных и щелочноземельных металлов примерно одинакова.

5. В результате процессов углекислотного, углекислотно-сернокислотного и сернокислотного разрушения породы последние обогащаются Ti, Al, Fe, SiO_2, а растворы — Cl, SO_4, Na, (K), Ca и Mg.

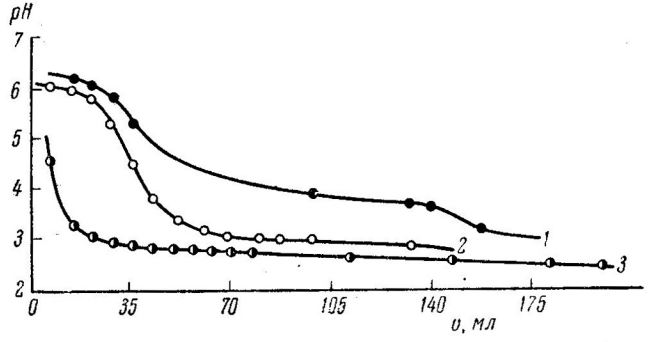

Рис. 6. Зависимость pH от объема профильтровавшегося раствора при нейтрализации его глинистым сланцем (по С. И. Смирнову).

Скорость истечения раствора в каплях в минуту: *1* — 3; *2* — 10, *3* — 60

6. Интенсивность выноса одних и тех же элементов в разных процессах различна.

Изучение зависимости нейтрализующей способности горных пород от скорости фильтрации на примере глинистого сланца (данные С. И. Смирнова).

Методика: через три фильтрационные колонки с одинаковыми навесками глинистого сланца пропускался с различной скоростью фильтрации раствор серной кислоты с начальным pH = 2,35. В одинаковых по объему фильтратах потенциометрически измерялось pH через определенные промежутки времени. Результаты опыта представлены на рис. 6. Полученные данные позволяют сделать следующий вывод: нейтрализующая способность зависит от скорости фильтрации. Объясняется это тем, что при определенной скорости движения жидкости через породу между породой и раствором устанавливается динамическое равновесие, причем оно тем дальше от химического равновесия, чем больше скорость движения жидкости.

Как видно из экспериментальных исследований, нейтрализующая способность горных пород должна оказать большое влияние на формирование гидрогеохимических аномалий, так

как изменение pH растворов будет контролировать гидролитическое осаждение металлов. Процессы формирования последних будут усложняться такими факторами, как гидродинамический режим вод и начальная их кислотность.

Проведенные опыты показывают, что разрушение силикатных пород, содержащих дисульфиды, протекает в несколько стадий; каждой из них соответствует определенный физико-химический процесс, обусловливающий разную подвижность элементов при взаимодействии пород и вод. Показано также влияние примесей на некоторые физико-химические свойства минералов и горных пород (на pH их суспензий).

Литература

Карюкина В. Н. Определение минералов по pH их суспензий. Сб. Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1957.

Кольтгоф И. М. и Стенгер В. А. Объемный анализ. Т. I, теоретическая часть. Перев. с англ. М.— Л., Госхимиздат, 1950.

Маршак Ф. Исследование pH суспензий минералов. Коллоидный журнал, 1950, т. 12, № 1.

Смирнов С. И. К вопросу о гидрогеохимических критериях поисков рудных месторождений в Южном Приморье. Сб. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». М., 1958.

Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1960.

Удодов П. А., Онуфриенок И. П. и Кристалев П. В. Химическая активность горных пород и минералов по отношению к ионам водорода. Опыт разработки геохимических методов поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.

Nishihara G. S. The rate of reductions of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment.— Econ. geol., 9, 1914.

Stevens R. E. Studies on the alcalinity of some silicate minerals.— U. S. Geol. survey, Professional Paper. 185—A. Washington. 1934.

Stevens R. E. and Carron M. K. Simple field test for distinguishing by abrasion pH.— Amer. mineral. v. 33, N 1—2, 1948.