

Применение гидрохимического моделирования при выявлении источника воздействия на подземную гидросферу в условиях калийного производства

А.А. Борисов  

 borissoff@mail.ru

ФГБУ «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», Камский филиал, г. Пермь, Россия

АННОТАЦИЯ

Актуальность. Калийная промышленность в России основывается на разработке месторождений водорастворимых минеральных соединений хлорида калия. Несмотря на принимаемые меры по изоляции и контролю за местами хранения рассолов, в результате развития локальной фильтрации отмечаются случаи безаварийных утечек в закрытые для прямого наблюдения элементы геологической среды – горные породы и подземные воды. Это сопровождается формированием своеобразной зоны аккумуляции, которая обеспечивает накопление рассолов и их последующую разгрузку в виде выходов подземных вод. При отсутствии прямых признаков фильтрации процедура идентификации источника усложняется и требует дополнительных работ в виде вскрытия фильтрующей зоны скважинами или трассирование минерализованных потоков геофизическими методами. Другим направлением являются модельные гидрохимические расчеты. В статье представлен опыт применения гидрохимического моделирования при выявлении источника формирования выхода минерализованных подземных вод на участке калийного производства. **Методы.** Гидрохимические модельные расчеты произведены в программе PHREEQC. Аппроксимация процессов гидрохимического взаимодействия в системе вода–порода–газовая фаза выполнена в двух модельных построениях, соответствующих геологическим условиям и составу рассолов. Исходные данные о составах рассолов и выхода подземных вод получены методом капиллярного электрофореза «Капель», значения удельной электропроводности – кондуктометром ProfiLine Cord 1970i, плотность – ареометрами АОН-2 и АОН-3, водородный показатель – рН-метром HI 83141. Состав горных пород, слагающих зону фильтрации, установлен по результатам бурения скважин и минералогическому анализу кернового материала. **Результаты.** Модельные расчеты позволили получить данные о гидрохимических процессах, протекающих при взаимодействии минерализованных водных растворов с минеральными компонентами пород водоносного горизонта и насыщающими их подземными водами. В рассмотренных условиях было установлено что в системе вода–порода–газовая фаза наибольшее влияние на изменение исходного состава рассола оказывает присутствие карбонатов и сульфатов в зоне фильтрации и насыщенность CO_2 . На основе сопоставления модельных расчетов с параметрами и составом вод выхода установлена сходимость результатов с моделью № 1 с разницей средних значений менее 11 %. Полученные результаты позволили обосновать необходимость выполнения комплексных работ на объекте хранения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гидрохимическая модель, фильтрация, рассолы, подземные воды, калийное производство.

Для цитирования: Борисов А.А. Применение гидрохимического моделирования при выявлении источника воздействия на подземную гидросферу в условиях калийного производства // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2024. № 5. С. 82–97. DOI:10.35567/19994508-2024-5-82-97.

Дата поступления 27.05. 2024.

© Борисов А.А., 2024

THE USE OF HYDRO/CHEMICAL MODELING IN IDENTIFYING THE SOURCE OF IMPACT ON THE UNDERGROUND HYDROSPHERE IN CONDITIONS OF POTASH PRODUCTION

Alexander A. Borisov  

 borissoff@mail.ru

Russian Research Institute for Integrated Water Management and Protection Kama Branch, Perm, Russia

ABSTRACT

Relevance. The potash industry in Russia is based on the development of deposits of water-soluble mineral compounds of potassium chloride. Technologically, its operation involves the circulation of brines, which, due to their high ion concentrations and chemical activity, can have a negative impact on elements of the geological environment. In spite of applied measures on isolation and control of brine storage places, as a result of local filtration development there are cases of accident-free leaks into the elements of geological environment - rocks and ground waters, which are closed for direct observation. This is accompanied by the formation of a peculiar accumulation zone, which provides the accumulation of brines and their subsequent discharge in the form of groundwater outlets. The filtration process of brines is accompanied by their interaction with rocks and groundwater, leading to a change in the initial composition. Therefore, in the absence of direct signs of filtration, the procedure of unambiguous identification of the source becomes more complicated and requires additional work in the form of opening of the filtering zone by wells or tracing of mineralized flows by geophysical methods. Another direction is model hydro/chemical calculations based on the principles of physical chemistry in order to obtain information about the processes occurring in the geological environment that contribute to the transformation of mineralized aqueous solutions. The article discusses the experience of applying hydro/chemical modeling in identifying the source of formation of mineralized water solutions. **Methods.** Hydro/chemical model calculations were performed in PHREEQC program. Approximation of hydro/chemical interaction processes in solution-rock-gas phase system was performed in model constructions corresponding to geological conditions and composition of brines in storage objects. Initial data on the compositions of aqueous solutions were obtained by capillary electrophoresis method "Droplet", values of specific conductivity - by conductometer ProfiLine Cord 1970i, density - by areometers AON-2 and AON-3, hydrogen index - by pH-meter HI 83141. The composition of rocks composing the filtration zone was determined based on the results of well drilling and mineralogical analysis of core material. **Results.** Model calculations allowed to obtain data on hydro/chemical processes occurring during the interaction of mineralized aqueous solutions with mineral components of aquifer rocks and groundwater saturating them. Under the considered conditions it was found that in the solution-rock-gas phase system, the presence of carbonates and sulfates in the filtration zone and CO₂ saturation have the greatest influence on the change of the initial brine composition. On the basis of comparison of model constructions with actual parameters of groundwater yield the convergence of the results with model No.1 was established, with the difference of average values less than 11%. The obtained results allowed to justify the necessity of performing complex works at the storage site.

Keywords: hydro/chemical model, filtration, brines, groundwater, potash production.

For citation: Borisov A.A. The use of hydro/chemical modeling in identifying the source of impact on the underground hydrosphere in conditions of potash production. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*. 2024. No. 5. P. 82–97. DOI:10.35567/19994508-2024-5-82-97.

Received 27.05. 2024.

ВВЕДЕНИЕ

Основой калийной промышленности в России являются девять месторождений, из которых на семи запасы представлены минеральными соединениями хлоридов. Действующий цикл промышленного освоения калийных солей реализован только на Верхнекамском месторождении, где добывают сильвинит и карналлит. Остальные месторождения находятся на разных этапах подготовки к разработке [1].

Технология освоения запасов калийных руд предполагает обращение с большим объемом рассолов. Они образуются при проведении горных работ, обогащении руды и используются при гидравлической закладке выработанных камер рудника.оборот и хранение рассолов на предприятии осуществляется за счет гидротехнических сооружений (ГТС) – рассолосборников и шламонакопителей. Несмотря на применяемые меры по изоляции, отмечаются случаи малообъемных безаварийных фильтрационных утечек, которые в гидрохимическом плане сопровождаются постепенным замещением пресных гидрокарбонатно-кальциевых вод солеными хлоридными магниевыми и кальциевыми и кальциевыми натриевыми водами [2–4]. Своевременное выявление и локализация фильтрации позволяют купировать канал поступления за счет специальных мероприятий (гидронамыв, тампонаж зоны фильтрации и т. д.), что в сочетании с организацией систем перехвата минерализованных потоков (дренажные колодцы, разгрузочные скважины и пр.) должно обеспечивать минимизацию воздействия на окружающую среду.

Если в приповерхностной части разреза отсутствует выдержанный флюидоупор, при фильтрационных утечках геологическая среда будет выступать в качестве зоны аккумуляции фильтрата. В ней будет происходить накопление и распределение фильтрата по проницаемому пространству горных пород вплоть до участка потенциальной разгрузки (речных долин, балок, оврагов и т. д.). Фильтрация рассолов может сопровождаться смешиванием с подземными водами, катионными обменов с минералами горных пород и фазовыми переходами. Эти процессы обеспечивают изменение исходного состава рассолов.

Если прямые признаки фильтрации отсутствуют и состав вод новообразованного выхода подземных вод не соответствует составу рассолов в ГТС, обоснование их генетической взаимосвязи затруднительно. Поэтому для однозначной идентификации источника требуются проведение дополнительных работ в виде вскрытия фильтрующей зоны скважинами или трассирование минерализованных потоков дистанционным геофизическими методами. Вместе с тем, на участках калийного производства процессы трансформации гидросферы могут обеспечиваться не только фильтрационными утечками из поверхностных объектов, но и быть обусловлены глубинными факторами (соляной карст, стволы скважин, активизация восходящей миграции) [5, 6]. Эти факторы определяют значительное время и трудозатратность при установлении генезиса выхода минерализованных подземных вод на участке калийного производства в случае отсутствия прямых признаков, нескольких потенциальных источников, различий в химическом составе.

Примером решения подобной задачи может служить определение генезиса выхода подземных вод в долине временного водотока бассейна р. Камы. Выход был расположен в зоне потенциального влияния двух ГТС, удаленных от него на 200–300 м (рис. 1).

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку на момент активизации выхода на данной территории уже много лет выполнялась горно-обогательная деятельность калийного предприятия, с целью исключения глубинных источников поступления минеральных компонентов был выполнен анализ и систематизация материалов поисковых работ, гидрологических съемок, инженерно-геологических работ, учтен отбор проб в рамках мониторинговых наблюдений за состоянием подземных вод. Полученный результат позволил исключить связь выхода вод с глубоко-залегающими подземными водами по причине отсутствия ликвидированных скважин и гидродинамических предпосылок к изливу у подземных вод.

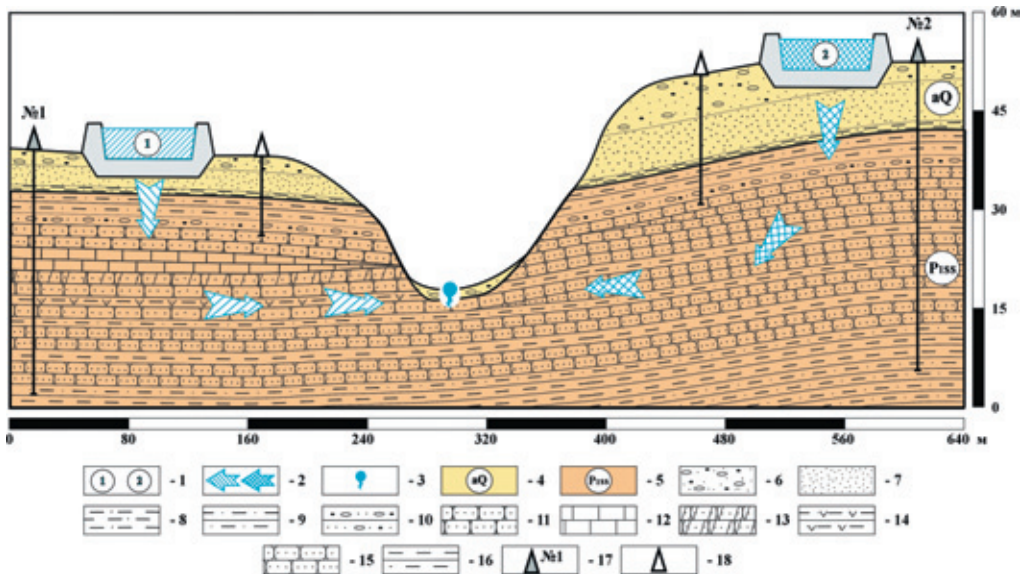


Рис. 1. Ситуационная схема участка: 1 – рассолосборники № 1 и № 2; 2 – предполагаемое направление фильтрации; 3 – выход подземных вод; 4 – аллювиальные четвертичные отложения; 5 – отложения шешминской свиты; 6 – супеси; 7 – пески; 8 – алевроиты; 9 – алевролиты; 10 – смесь песчаников, гравелитов, конгломератов; 11 – песчаник известковистый; 12 – известняк; 13 – песчаник доломитизированный; 14 – алевролит с включениями гипса; 15 – песчаник полимиктовый; 16 – аргиллит; 17 – скважина; 18 – наблюдательная скважина/пьезометр.

Fig. 1. Situation diagram of the site: 1 – brine collector No.1 and No.2; 2 – expected direction of filtration; 3 – groundwater outlet; 4 – alluvial quaternary deposits; 5 – deposits of the Sheshmin formation; 6 – sandy loam; 7 – sands; 8 – aleurites; 9 – siltstones; 10 – a mixture of sandstones, gravelites, conglomerates; 11 – calcareous sandstone; 12 – limestone; 13 – dolomitized sandstone; 14 – siltstone with gypsum inclusions; 15 – polymictic sandstone; 16 – mudstone; 17 – well; 18 – observation well/piezometer.

Высказано предположение, что формирование выхода обусловлено фильтрационными утечками из рассолоборников, расположенных на левом и правом склонах долины временного водотока. Отсутствие воды в пьезометрах и в наблюдательных скважинах дамб указывало на то, что фильтрация проходит непосредственно через ложе. Проведены специальные работы по выявлению утечек с помощью красителя и химико-аналитических исследований водорастворенных микрокомпонентов. После распыления флуоресцентного красителя в придонном слое ГТС на протяжении длительного периода наблюдений он так и не был зафиксирован в составе выхода подземных вод. Химико-аналитические исследования методами эмиссионной спектрометрии водорастворенных катионов IV–VI аналитических групп и хромато-масс-спектрометрии индивидуальных органических водорастворенных соединений не обнаружили признаков подобия между рассолами в рассолоборниках и водами выхода.

Полученные результаты объяснялись совокупностью процессов смешивания рассолов (фильтрата) с подземными водами и сопутствующими этому фазовым переходам и ионно-обменными процессами. На вероятность этого указывали результаты сопоставления макрокомпонентного состава вод, где отмечалось несоответствие ионного состава выхода подземных вод водам рассолоборников и водам водоносного горизонта (рис. 2). При этом отмечались признаки промежуточного положения вод выхода между водами водоносного горизонта и водами рассолоборников (рис. 2с).

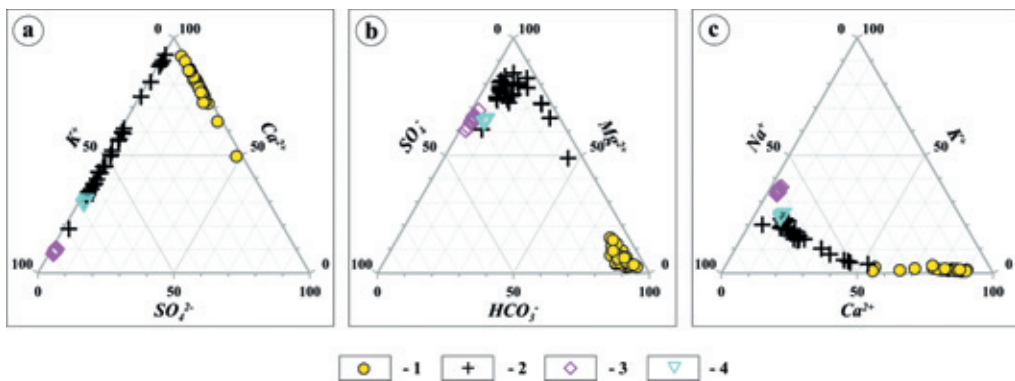


Рис. 2. Состав вод: 1 – водоносный горизонт ($P_1 \text{ \textcircled{S}}$); 2 – выход подземных вод; 3 – рассолоборник № 1; 4 – рассолоборник № 2.

Fig. 2. Water composition: 1 – aquifer ($P_1 \text{ \textcircled{S}}$); 2 – groundwater outlet; 3 – brine collector No. 1; 4 – brine collector No. 2.

В основе представлений о характере взаимодействия подземных вод с горными породами лежат модельно-расчетные построения, основанные на принципах и подходах физической химии [7, 8]. В процедурном плане значительное упрощение расчетов достигается за счет использования специальных компьютерных программ [9]. PHREEQC является одной из программ, алгоритм работы которой базируется на решении системы уравнений закона действующих масс и материального баланса с коррекцией ионной силы как по уравнению Дебая–Хюккеля, так и по параметрам Питцера, что обеспечивает надежный уровень вычислений в системах с преобладанием хлоридов даже при высоких концентрациях ионов

[10, 11]. Положительный опыт применения программы PHREEQC, в т. ч. и при расчетах фильтрации подземных вод [12–14], послужил обоснованием для ее использования при гидрохимическом моделировании процесса поступления рассола (фильтрата) из рассолоборников в водоносный горизонт.

Построения были выполнены в двух модельных ситуациях: модель № 1 – взаимодействие вод рассолоборника № 1, подземных вод шешминского горизонта, пород водоносного горизонта разреза скважины № 1; модель № 2 – взаимодействие вод рассолоборника № 2, подземных вод шешминского горизонта, пород водоносного горизонта разреза скважины № 2. При моделировании процесса смешивания рассолов (фильтратов) с водами водоносного горизонта рассчитывались стехиометрические реакции смешивания, кинетика реакций, определялся итоговый состав смеси водного раствора. Поскольку объем фильтрационных утечек и подземных вод неизвестны, расчет выполняли для различных соотношений: от смеси с составом 10 % рассола (фильтрата) и 90 % подземных вод до смеси с составом 90 % рассола (фильтрата) и 10 % подземных вод. С шагом 10 % за девять расчетов была рассмотрена ситуация как с преобладанием одного компонента над другим, так и ситуация, при которой смешивание происходит в равных пропорциях – 50 % рассола (фильтрата) и 50 % подземных вод. Исходными данными для расчета стали средние значения составов (табл. 1).

Таблица 1. Среднее значение физико-химических параметров и средний ионно-катионный состав вод

Table 1. Average value of physical/chemical parameters and average ion-cationic water composition

Параметр (Parameter)		Рассолоборник (Brine collector)		Водоносный горизонт (P ₁ šš) (Aquifer (P ₁ šš))
		№ 1	№ 2	
Плотность, г/см ³ (Density g/cm ³)		1,225	1,134	0,998
Удельная электропроводность, См/см (Specific Conductivity, S/cm)		0,323	0,196	0,012
рН, единицы (pH, units)		6,51	7,51	7,42
Катионы, мг/л (Cations, mg/l)	Na ⁺	96190,5	43530,7	16,1
	K ⁺	54329,7	15700,3	1,2
	Ca ²⁺	5755,1	6779,8	89,1
	Mg ²⁺	1977,4	1295,0	19,8
Анионы, мг/л (Anions, mg/l)	Cl ⁻	157167,8	66631,2	83,2
	SO ₄ ²⁻	1012,1	573,4	22,8
	HCO ₃ ⁻	72,8	151,5	204,2

Для каждой смеси водных растворов определяли реакции взаимодействия с минеральными компонентами водовмещающих пород, расчет обменного взаимодействия, индексы насыщения. На территории рассматриваемого участка первый водоносный горизонт приурочен к шешменским отложениям (P₁šš). Горизонт безнапорный, развит спорадически, водоносный интервал соответствует глубинам 20–60 м. Вскрытая скважинами проницаемая часть

водоносного горизонта неоднородна: в районе рассолосборника № 1 встречаются карбонаты в виде известняка и доломита, включения гипса, доломитизации песчаника; в рассолосборнике № 2 проникаемая часть представлена терригенными минералами, в основном силикатами и алюмосиликатами – кварц, полевые шпаты, амфибол, слюды и т. д. (табл. 2).

Таблица 2. Минеральный состав пород водоносного горизонта на участке исследований

Table 2. Mineral composition of aquifer rocks at the research site

Название (Name)	Содержание минералов, % (Mineral content, %)	
	Скважина № 1 (Well No. 1)	Скважина № 2 (Well No. 2)
Кварц (Quartz)	28,5	31,2
Плагиоклаз (Plagioclase)	11,7	12,1
Альбит (Albite)	9,8	10,9
Микроклин (Microcline)	8,8	9,8
Амфибол (Amphibole)	8,5	13,8
Известняк (Limestone)	7,5	2,1
Доломит (Dolomite)	4,8	0
Ангидрит (Anhydrite)	3,9	0
Мусковит (Muscovite)	2,8	3,8
Магнетит (Magnetite)	2,4	7,4
Бiotит (Biotite)	2,2	1,6
Гётит (Goethite)	1,9	3,4
Остальные (Others)	7,2	3,9

Поскольку скорость фильтрации была неизвестна, из-за чего время контакта невозможно учесть, итоговым считался состав, при котором достигалось равновесие фаз. Расчет фазовых равновесий, реакций ассоциации и диссоциации, катионный обмен выполнен по термодинамическим параметрам базы данных программы PHREEQC¹ [10]. Для отсутствующих минералов (амфибол, плагиоклаз и т. д.) данные были взяты из справочников [15, 16]. Предполагалось, что фильтрат насыщен Cl⁻, Na⁺, K⁺, поэтому в расчет для отслеживания и учета реакций диссоциаций и возможности фазового перехода были введены параметры для эвапоритовых минералов. Набор реакций с учетом минеральной составляющей представлен в табл. 3.

Для условий подземных вод необходим учет газовой фазы, поскольку растворенный в воде CO₂ (и его гидратированная форма H₂CO₃) в сочетании с Ca²⁺ и Mg²⁺ регулирует pH и определяет буферную способность водной системы, а также общий химический баланс вод [17, 18]. В расчет закладывалось предположение об открытой газовой системе и насыщении подземными водами CO₂ и N₂ через фиксированное значение парциального давления [10, 19]. Расчет выполнялся при условии, что газовые компоненты проявляют идеальные свойства, а сама газовая фаза представляет собой идеальную смесь газовых компонентов [11].

¹ PHREEQC database Base de Donnee Thermodem_MAJ2020. Version V1.10. Available online: https://thermoddem.brgm.fr/sites/default/files/phreeqc_thermoddemv1.10_15dec2020.zip (accessed on 27 February 2024).

Таблица 3. Заложенные в гидрохимический расчет реакции

Table 3. Reactions included in the hydrochemical calculation

Название (Name)	Реакция (Reaction)
Минералы водоносного горизонта (Aquifer minerals)	
Альбит (Albite)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Амфибол (Amphibole)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{CO}_2 + 22\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 14\text{HCO}_3^- + 8\text{H}_4\text{SiO}_4$
Ангидрит (Anhydrite)	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Биотит (Biotite)	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Гётит (Goethite)	$\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Доломит (Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$
Известняк (Limestone)	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Кварц (Quartz)	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$
Магнетит (Magnetite)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Микроклин (Microcline)	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 4\text{H}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Мусковит (Muscovite)	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = 3\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Плагиоклаз (Plagioclase)	$\text{Na}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{1.38}\text{Si}_{2.62}\text{O}_8 + 5.52\text{H}^+ + 2.48\text{H}_2\text{O} = 0.62\text{Na}^+ + 0.38\text{Ca}^{2+} + 1.38\text{Al}^{3+} + 2.62\text{H}_4\text{SiO}_4$
Эвапоритовые минералы (Evaporite minerals)	
Бишофит (Bischofite)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Галит (Halite)	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Гейлюссит (Gaylussite)	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+ + 5\text{H}_2\text{O}$
Гергейт (Goergeyite)	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Глазерит (Glaserite)	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2 = \text{Na}^+ + 3\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$
Глауберит (Glauberite)	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$
Каинит (Kainite)	$\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
Калицитинит (Kalicinit)	$\text{KHCO}_3 = \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
Карналлит (Carnallite)	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Кизерит (Kieserite)	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Леонгардит (Leonhardite)	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
Мирабилит (Mirabilite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 10\text{H}_2\text{O}$
Полигалит (Polyhalite)	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Сильвинит (Sylvite)	$\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
Хантит (Huntite)	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$

Кроме состава вод рассчитывали удельную электропроводность и плотность. PHREEQC определяет удельную электропроводность раствора путем суммирования произведений удельной электропроводности и молярной концентрации компонентов раствора, корректируя молярную концентрацию по коэффициенту электрохимической активности, который рассчитывается на осно-

ве сочетания закона Кольрауша и уравнения Дебая–Хюккеля [10, 11]. Плотность рассчитывается через определение молярного объема по уравнению Хельгесона–Киркхема–Флауэрса в модификации Редлих–Розенфельда, использование которого для поверхностных условий достаточно эффективно [20].

Полученные модельные значения состава вод и физико-химические параметры сравнивали со значениями, зарегистрированными с помощью метода капиллярного электрофореза «Капель», кондуктометром ProfiLine Cord 1970i, ареометрами АОН-2 и АОН-3, рН-метром HI 83141 в пробах из выхода подземных вод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модельных гидрохимических построений, отражающие процесс поступления и смешивания фильтрата с подземными водами и взаимодействия смеси с минералами пород водоносного горизонта представлены на рис. 3. Линейный тренд роста концентрации по мере увеличения доли вод расколосборников для Cl^- отмечается для обеих моделей (рис. 3a). Это обусловлено тем, что его фазовый переход в минеральную форму определяется только формированием небольшого количества соединений с металлами (алюминий, магний, железо). Для основного объема хлоридсодержащих минералов даже при максимальных концентрациях Cl^- в растворе коэффициент насыщения менее 0 (рис. 4a, 4b).

В модельных построениях концентрации Na^+ демонстрируют более низкие значения, чем в исходных составах. Это обусловлено тем, что при большой ионной силе раствора происходит замещение в минеральных структурах кальция натрием [21]. Также часть Na^+ образует соединения сульфатов и гидрокарбонатов (бикарбонатов). Относительно других ионов для K^+ является характерным более низкое содержание в системе вода–порода–газовая фаза, чем в исходных составах (рис. 3c). При этом для модели № 1 фазовый переход K^+ обусловлен образованием гергеита – $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4a) и гидросульфата калия. Для модели № 2 – только образованием гидросульфата калия.

Насыщение Ca^{2+} в модельных растворах обусловлено наличием карбонатных минералов в зоне фильтрации (рис. 3d). Растворение CaCO_3 обеспечивается его взаимодействием с H^+ , который совместно с HCO_3^- образуется при диссоциации CO_2 . Доломит и ангидрит, относительно которых растворы ненасыщенные и диссоциируют, обеспечивает увеличение содержания сульфатов и магния (рис. 4).

Из результатов модельных построений следует, что наибольшее влияние на формирование итогового состава в системе вода–порода–газовая фаза вод оказывает наличие карбонатов, сульфатов и насыщенность CO_2 . Для модели № 1, в минеральном составе которой был доломит и ангидрит, отмечается увеличение содержания Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , HCO_3^- в результате фазовых переходов.

При сопоставлении полученных результатов модельных построений с фактическими параметрами выходов подземных вод очевидно, что наибольшая сходимость наблюдается с моделью № 1 (рис. 5). Модель № 2 в большинстве случаев находится за пределами распределений концентраций компонентов выхода подземных вод в соотношениях $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ (рис. 5b), $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ (рис. 5c), $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ (рис. 5d).

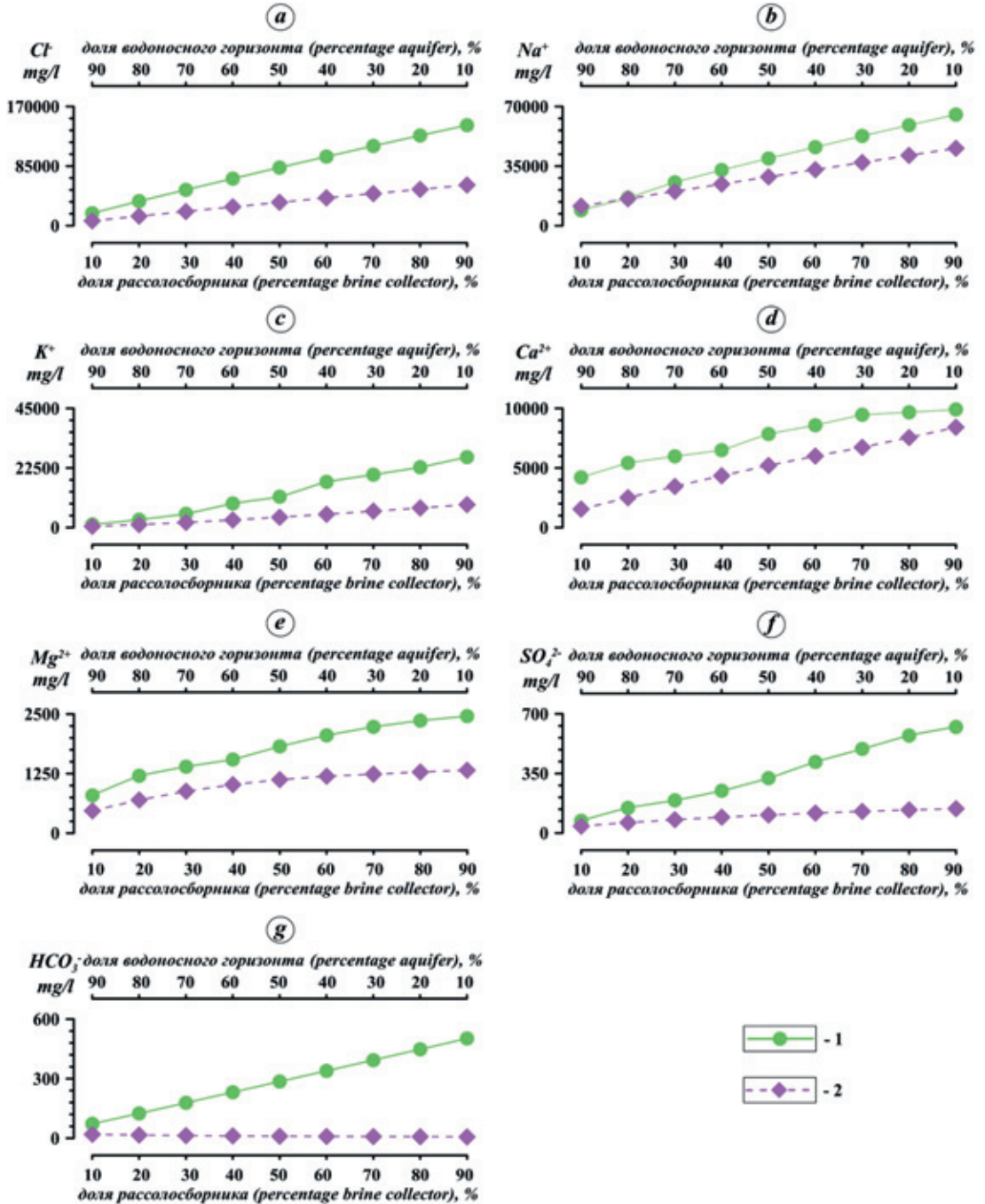


Рис. 3. Результаты гидрохимического моделирования смешанного состава вод в системе вода–порода–газовая фаза: 1 – модель № 1; 2 – модель № 2.

Fig. 3. Results of hydro/chemical modeling of mixed water composition in the solution–rock–gas phase system: 1 – model No. 1; 2 – model No. 2.

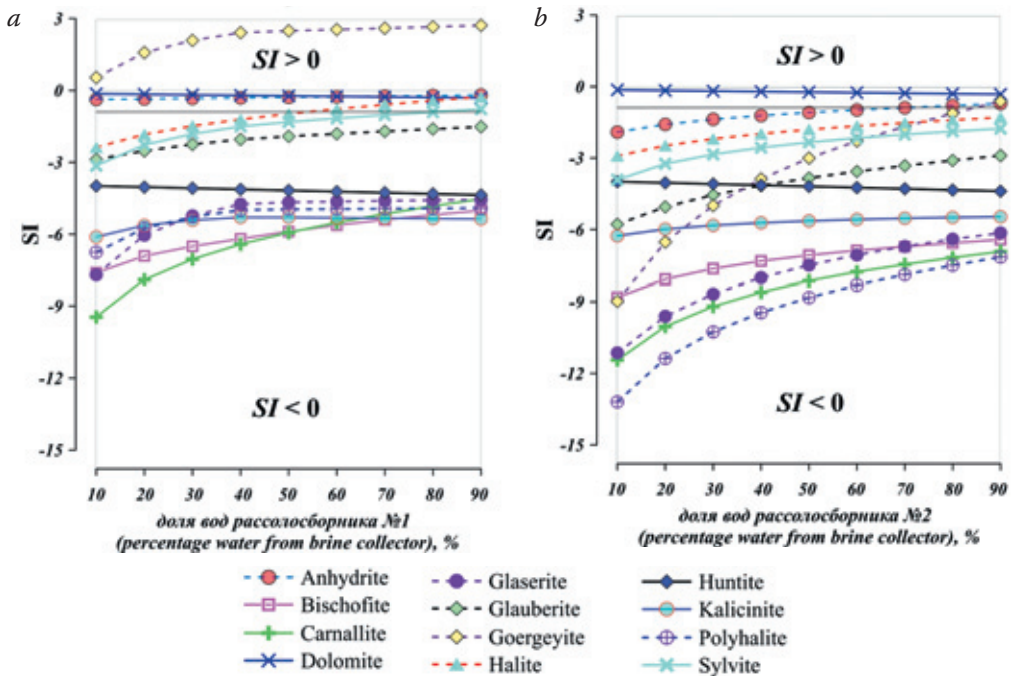


Рис. 4. Значения индекса насыщения (SI) минералов в модели № 1 (а) и в модели № 2 (б).
 Fig. 4. Saturation index (SI) values of minerals in Model No. 1 (a) and in model No. 2 (b).

Модель № 1, кроме общего подобия в распределении компонентов и уровня их концентраций, отражает развитие фильтрационного процесса. В условиях безнапорного, спорадически водоносного горизонта объем подземных вод на локальном участке ограничен. Поэтому по мере поступления фильтрата (рассола) его доля будет увеличиваться, а доля пресных подземных вод уменьшаться из-за отсутствия притока с внешнего контура питания и со стороны атмосферных осадков. В процессе наблюдений за выходом подземных вод это отображалось в постоянном росте концентраций: в модели № 1 начальные концентрации компонентов в выходе подземных вод соответствуют доле рассола (фильтрата) в 20 % и постепенно происходит их увеличение до 60 %.

Оценку сходимости модельных результатов с фактическими параметрами вод выходов можно выполнить при сопоставлении их средних значений. В количественном отношении расхождение средних значений концентраций в выходе вод и в модели № 1 составило 0,63–10,56 % в сторону завышения модельных значений (табл. 4). Расхождение по наиболее значимым компонентам составило: Cl^- – 6,27 %, Na^+ – 10,74 %, K^+ – 9,54 %, Ca^{2+} – 4,51 %. Скорее всего, это обусловлено процессами взаимодействия с металлсодержащими минералами, которые не были учтены в минеральном составе и в реакциях. С моделью № 2 расхождения составили 18,83–92,71 % (5,3 % для pH) в сторону занижения модельных значений. С данной моделью расхождения по наиболее значимым компонентам составили: Cl^- – 57,17 %, Na^+ – 18,83 %, K^+ – 62,92 %, Ca^{2+} – 30,59 %. Характерным является то, что для концентраций в модели № 1 и модели № 2 не прослеживаются общих трендов несоответствия с концентрациями выхода вод.

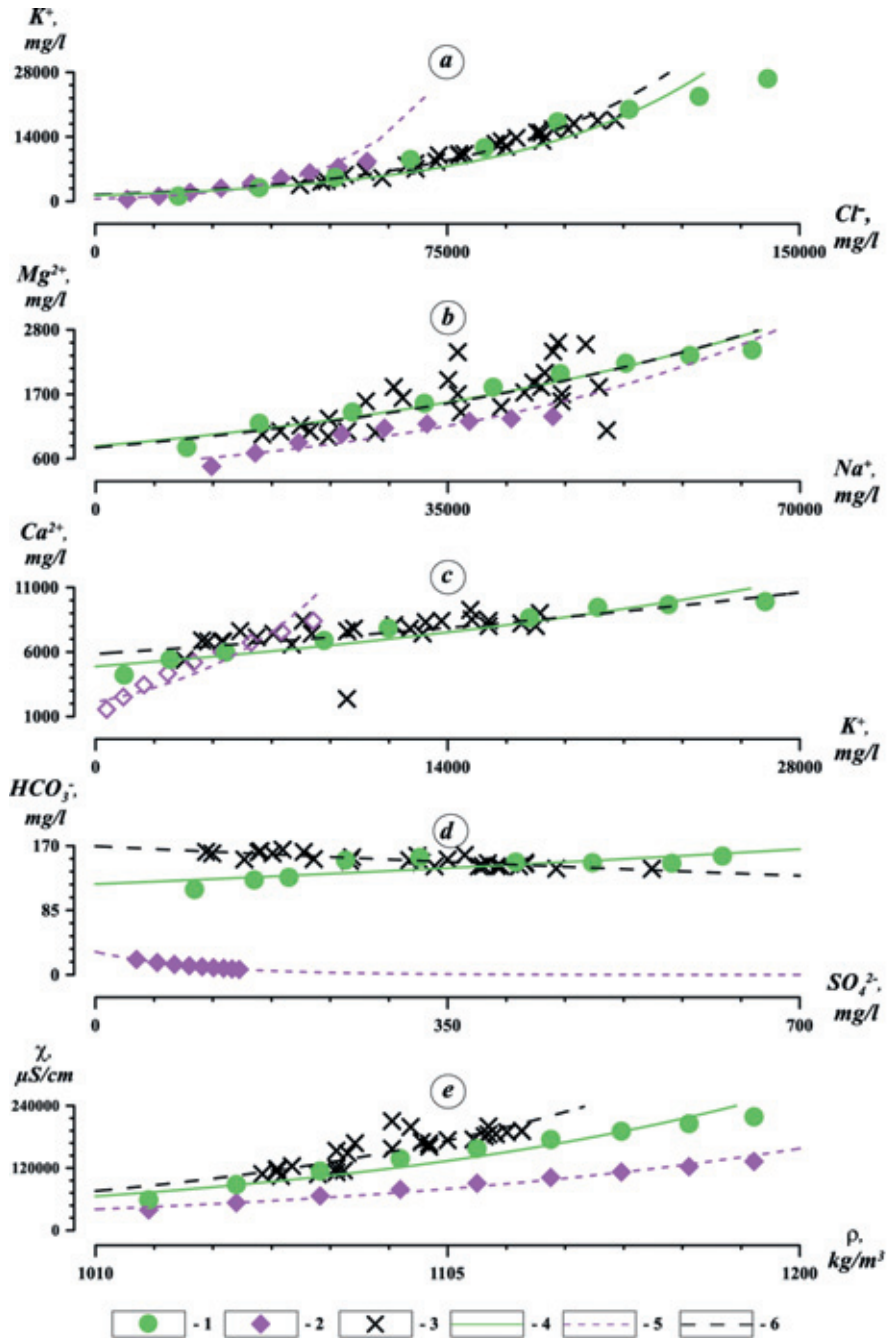


Рис. 5. Сопоставление концентраций ионов выхода подземных вод и модельных построений: 1 – модель № 1; 2 – модель № 2; 3 – выход подземных вод; 4 – линия тренда модели № 1; 5 – линия тренда модели № 2; 6 – линия тренда подземных вод.

Fig. 5. Comparison of ion concentrations of groundwater outlet and model constructions: 1 – model No. 1; 2 – model No. 2; 3 – groundwater outlet; 4 – model No. 1 trend line; 5 – model No. 2 trend line; 6 – trend line of groundwater.

Таблица 4. Средние значения физико-химических параметров и среднего ионно-катионного состава вод моделей и выхода подземных вод
 Table 4. Model and water outlet average values of physico-chemical parameters and average ion-cation water composition

Параметр (Parameter)		Выход вод (Water outlet)	Модель (Model)		Разница, % (Difference, %)	
			№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
Плотность, г/см ³ (Density g/cm ³)		1091	1110	1112	1,71	1,92
Удельная электропроводность, См/см (Specific Conductivity, S/cm)		0,156	0,157	0,097	0,63	-37,82
рН, единицы (pH, units)		6,98	6,78	7,35	-2,95	5,3
Катионы, мг/л (Cations, mg/l)	Na ⁺	35364	39501	28702	10,47	-18,83
	K ⁺	10523	11633	3902	9,54	-62,92
	Ca ²⁺	7497	7851	5204	4,51	-30,59
	Mg ²⁺	1627	1819	1122	10,56	-31,04
Анионы, мг/л (Anions, mg/l)	Cl ⁻	77727	82932	33293	6,27	-57,17
	SO ₄ ²⁻	305	322	106	5,28	-65,25
	HCO ₃ ⁻	151	154	11	1,95	-92,71

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модельные гидрохимические расчеты, основанные на принципах физической химии и выполненные в программе PHREEQC, позволили получить представление о протекающих в геологической среде процессах на участке потенциального влияния со стороны рассолосборников калийного производства. Установлено, что в системе вода–порода–газовая фаза наибольшее влияние на изменение исходного состава рассола оказывает присутствие карбонатов и сульфатов и насыщенность CO₂ в зоне фильтрации рассолов.

Отсутствие данных об объеме фильтрационных утечек и количестве задействованных подземных вод было компенсировано вариацией их долей в модельном растворе при смешивании. В рамках девяти проведенных расчетов рассмотрена ситуация как с преобладанием одного компонента над другим, так и ситуация, при которой смешивание происходит в равных пропорциях. Для каждой смеси определены реакции взаимодействия с минеральными компонентами водовмещающих пород разреза, количество которых было установлено по результатам анализа керна скважин. Насыщение подземных вод газовой фазы было учтено через парциальное давление.

На основе сопоставления модельных расчетов с параметрами и составом вод выхода установлена сходимость результатов с моделью № 1 с разницей средних значений менее 11 %. Для модели № 2, отражающей условия фильтрации со стороны другого объекта, расхождение составило 18,83 – 92,71 %.

Полученные результаты легли в обоснование источника воздействия на подземную гидросферу и позволили сконцентрировать дальнейшие иссле-

дования. Подтверждением модельных построений стали результаты бурения специальной скважины, непосредственно вскрывшей зону фильтрации, состав вод которой соответствовал гидрохимической модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барях А.А., Смирнов Э.В., Квиткин С.Ю., Тенисон Л.О. Калийная промышленность России: проблемы рационального и безопасного недропользования // Горная промышленность. 2022. № 1. С. 41–50. DOI 10.30686/1609-9192-2022-1-41-50.
2. Хайрулина Е.А. Воздействие фильтрационных вод шламохранилища с соледержащими отходами на поверхностные и подземные воды // Географический вестник. 2018. № 2 (45). С. 145–155. DOI 10.17072/2079-7877-2018-2-145-155.
3. Белкин П.А., Катаев В.Н. Закономерности техногенной трансформации химического состава подземных вод в районах разработки калийных месторождений // Известия Уральского государственного горного университета. 2018. № 2 (50). С. 55–64. DOI 10.21440/2307-2091-2018-2-55-64.
4. Лепихин А.П., Мирошниченко С.А. Техногенное воздействие Соликамско-Березниковского промузла на поверхностные водные объекты // Горный журнал. 2008. № 10. С. 92–96. EDN KUYRRV.
5. Бельтюков Г.В. Карстовые и гипергенные процессы в эвапоритах: автореф. дисс. ... д-ра геол.-минер. наук. Пермь, 2000. 346 с.
6. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
7. Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гринчук Д.В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
8. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1992. 256 с.
9. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. Геология. Поиски и разведка полезных ископаемых Сибири. 2002. Т. 305. Вып. 6. С. 348–365.
10. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's Guide to Phreeqc (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigation Report. 1999. 99. 312.
11. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). 2013. U.S. Geological Survey.
12. Лю Ю., Лехов А.В. Моделирование изменения фильтрационных параметров загипсованных пород при фильтрации рассолов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2012. № 6. С. 551–559.
13. Xie X., Wang Y., Li J. et al. Hydrogeochemical and Isotopic Investigations on Groundwater Salinization in the Datong Basin, Northern China. Journal of the American Water Resources Association. 2013. Vol. 49. No. 2. P. 402–414. DOI 10.1111/jawr.12028.
14. Dang X., Gao M., Wen Zh. et al. Saline groundwater evolution in the Luanhe River delta (China) during the Holocene: hydrochemical, isotopic, and sedimentary evidence // Hydrology and Earth System Sciences. 2022. Vol. 26. No. 5. P. 1341–1356. DOI 10.5194/hess-26-1341-2022.
15. Université d'Ottawa, C. Chapter 5 Geochemical Weathering. Available online: <https://mysite.science.uottawa.ca/idclark/GEO4342/2009/Weathering.pdf> (дата обращения: 27.02.2024).
16. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0. HydroGeoLogic, Inc. Herndon, Virginia. Available online: <https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/SUPPLE1.PDF> (дата обращения: 27.02.2024).
17. Cole J.J., Prairie Y.T., Dissolved CO₂ in: GE Likens (Ed.), Encyclopedia of Inland Waters. 2. Elsevier. Oxford, 2009. P. 30–34.
18. Sobek S., Algenstein G., Bergstrom A.K., Jansson M., Tranvik L.J., The catchment and climate regulation of p CO₂ in boreal lakes, Global Change Biology. 9 (2003). P. 630–641. DOI: 10.1046/j.1365-2486.2003.00619.x.

19. Appelo C.A.J., Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed.; Balkema, P.A.A., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005.
20. Appelo C.A.J., Parkhurst D.L., Poste, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125. P. 49–67. DOI: 10.1016/j.gca.2013.10.003.
21. Merkel B.J., Planer-Friedrich B. & Nordstrom D.K. (2005). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. https://www.researchgate.net/publication/252701485_Groundwater_Geochemistry_A_Practical_Guide_to_Modeling_of_Natural_and_Contaminated_Aquatic_Systems (дата обращения: 27.02.2024).

REFERENCES

1. Baryakh A.A., Smirnov E.V., Kvitkin S.Y., Tenison L.O. Potassium sector of Russia: problems of rational and safe use of deposits. *Mining industry*. 2022. No.1. P. 41–50. DOI 10.30686/1609-9192-2022-1-41-50 (In Russ.).
2. Khairulina E.A. Salt-containing sludge dump filtration waters impact on surface water and groundwater. *Newsletter of geography*. 2018. No. 2 (45). P. 145–155. DOI 10.17072/2079-7877-2018-2-145-155 (In Russ.).
3. Belkin P.A., Kataev V.N. Regularities of technogenic transformation of the groundwater chemical composition in the areas of potassium deposits working. *Newsletter of the Ural State Mining University*. 2018. No. 2 (50). C. 55–64. DOI 10.21440/2307-2091-2018-2-55-64 (In Russ.).
4. Lepikhin A.P., Miroshnichenko S.A. Technogenic impact of the Solikamsk-Berezniki industrial complex upon surface water bodies. *Mining journal*. 2008. No.10. P. 92–96. EDN KUYRRV (In Russ.).
5. Belyukov G.V. Karst and hypergenic processes in evaporites: abstract of the thesis for Doctor of Geological/mineralogical Sciences. Perm, 2000. 346 p. (In Russ.).
6. Tyutyunova F.I. *Hydro/geochemistry of the techno/genesis*. M.: Nauka, 1987. 335 p. (In Russ.).
7. Kraynov C.R., Shvarov Y.V., Grinchuk D.V. et al. *Methods of geo/chemical modeling in hydro/geology*. M.: Nedra, 1988. 254 p. (In Russ.).
8. Borisov M.V., Shvarov Y.V. *Thermodynamics of the geo/chemical processes*. M.: Publishing House of the Moscow University, 1992. 256 p. (In Russ.).
9. Bukaty M.B. Development of software for the hydro/geological tasks solution. TPU newsletter. *Geology. Prospecting of the Siberian deposits*. 2002. Vol. 305. Iss. 6. P. 348–365 (In Russ.).
10. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's Guide to Phreeqc (Version 2). A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigation Report. 1999. 99. 312.
11. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). 2013. U.S. Geological Survey.
12. Lyu U., Lekhov A.V. Modeling of the plastered mining rocks' filtration parameters' changing during the brine filtration. *Geo/ecology. Engineering geology, hydro/geology, geo/cryo/ecology*. 2012. No. 6. P. 551–559 (In Russ.).
13. Xie X., Wang Y., Li J. et al. Hydrogeochemical and Isotopic Investigations on Groundwater Salinization in the Datong Basin, Northern China. *Journal of the American Water Resources Association*. 2013. Vol. 49. No. 2. P. 402–414. DOI 10.1111/jawr.12028.
14. Dang X., Gao M., Wen Zh. et al. Saline groundwater evolution in the Luanhe River delta (China) during the Holocene: hydro/chemical, isotopic, and sedimentary evidence. *Hydrology and Earth System Sciences*. 2022. Vol. 26. No. 5. P. 1341–1356. DOI: 10.5194/hess-26-1341-2022.
15. Université d'Ottawa, C. Chapter 5 Geochemical Weathering. Available online: <https://mysite.science.uottawa.ca/idclark/GEO4342/2009/Weathering.pdf> (accessed on 27 February 2024).
16. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0. HydroGeoLogic, Inc. Herndon, Virginia. Available online: <https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/SUPPLE1.PDF> (accessed on 27 February 2024).
17. Cole J.J., Prairie Y.T., Dissolved CO₂ in: GE Likens (Ed.), *Encyclopedia of Inland Waters*, 2, Elsevier, Oxford, 2009. P. 30–34.

18. Sobek S., Algenstein G., Bergstrom A.K., Jansson M., Tranvik L.J., The catchment and climate regulation of p CO₂ in boreal lakes, *Global Change in Biology*. 9 (2003). P. 630–641. DOI: 10.1046/j.1365-2486.2003.00619.x.
19. Appelo C.A.J., Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed.; Balkema, P.A.A., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005.
20. Appelo C.A.J., Parkhurst, D.L., Poste, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 125. P. 49–67. DOI: 10.1016/j.gca.2013.10.003.
21. Merkel B.J., Planer-Friedrich B. & Nordstrom D.K. (2005). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. https://www.researchgate.net/publication/252701485_Groundwater_Geochemistry_A_Practical_Guide_to_Modeling_of_Natural_and_Contaminated_Aquatic_Systems (accessed on 27 February 2024).

Сведения об авторе:

Борисов Александр Александрович, канд. техн. наук, научный сотрудник, ФГБУ «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», Камский филиал, Россия, 614002, г. Пермь, ул. Островского, 113; ORCID: 0000-0001-5847-0214; e-mail: borissoff@mail.ru

About the author:

Alexander A. Borisov, Candidate of Technical Sciences, Researcher, Russian Research Institute for Integrated Water Management and Protection Kama Branch, ul. Nikolaya Ostrovskogo, 133, Perm, 614002, Russia; ORCID: 0000-0001-5847-0214; e-mail: borissoff@mail.ru