ВІСНИК ЛЬВІВ. УН-ТУ
Серія геол. 2011. Вип. 25. С. 189–196

VISNYK LVIV UNIV.
Ser. Geol. 2011. Is. 25. P. 189–196

УДК 54.2.66.061.3

ГЕОХІМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ В СИСТЕМАХ ТРАНСПОРТУВАННЯ РОПИ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Х. Цар, В. Дяків
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Грушевського, 4, м. Львів, 79005, e-mail: e-mail:khrystynatsar@gmail.com

Визначено причини зародження мікрокристалів сульфату кальцію з ропи калійних родовищ Передкарпаття. З'ясовано, що найважливішою геохімічною передумовою кристалізації мінеральних новоутворень на технічному обладнанні є пересичення у мінералотвірному середовищі. Термодинамічними передумовами кристалізації є переохолодження та перегрівання водного розчину, а також раптове зниження тиску.

Ключові слова: ропа, ропопровід, сульфат кальцію, ангідрит, басаніт, кристалізація, термобаричні умови.

Сьогодні видобуток калійних солей у Передкарпатті припинено. Шахти з відробленими запасами ліквідовують, аварійні копальні та копальні зі складними гірничо-геологічними умовами консервують. Однією з невирішених проблем цих підприємств є технічні водойми, які в умовах припинення виробничого процесу переповнені, це стає причиною засолення підземних і поверхневих вод, а за умови надмірних опадів може бути причиною екологічної катастрофи. Проектами рекультивації передбачено скидання ропи у вироблений простір копалень. Для цього у Стебнику вже побудовано ропопровід від хвостосховища до рудника № 2. Аналогічний об'єкт планують спорудити в м. Калуш від хвостосховища до Домбровського кар'єру.

За часів експлуатації калійних родовищ Передкарпаття між гірничими виробками, збагачувальними комплексами, відвалами та технічними водоймами практично цілорічно функціонувала технологічна система перекачування ропи. Однією з її постійних проблем було формування мінеральних новоутворень на технічному устаткуванні, що приводило до передчасного зношення та зменшення експлуатаційних параметрів обладнання. Як засвідчила практика, технологічна інфраструктура перепомповування ропи: металеві труби, фланці, помпи та інше, за певних метеорологічних та фізико-хімічних умов могла швидко закристалізуватись та виходити з ладу. Формування мінеральних новоутворень на технічному устаткуванні приводило до передчасного зношення та зменшення експлуатаційних параметрів обладнання, нераціональної витрати енергоресурсів, зниження тиску подачі ропи та заклинювання.

Тому актуальним є вивчення геохімічних передумов зародження та росту мінеральних новоутворень сульфату кальцію з ропи калійних родовищ Передкарпаття на технічному устаткуванні з метою розробки ефективних методів, які дадуть змогу

© Цар Х., Дяків В., 2011

контролювати технологічні процеси перекачування ропи та запобігати спонтанній кристалізації мінеральних новоутворень.

Об'єктами наших досліджень були мінеральні новоутворення сульфату кальцію на технічному устаткуванні Стебницького ДГХП "Полімінерал" і ДП "Калійний завод" ВАТ "Оріана" (м. Калуш).

Для визначення складу мінеральних новоутворень застосовували імерсійний та рентгенодифракційний методи. Мінерали сульфату кальцію з ропи калійних родовищ Передкарпаття описували за допомогою візуальних спостережень та із застосуванням поляризаційного оптичного мікроскопа. Онтогенічним методом визначили кількісні та якісні характеристики мінеральних новоутворень сульфату кальцію – типи агрегатів, шаруватість, наявність включень. Виявлені мінералогічні особливості інтерпретували з геохімічними та термодинамічними параметрами водно-сольових систем, запозиченими з літературних даних.

Ропу калійних родовищ Передкарпаття можна визначити як водний розчин хлоридів та сульфатів натрію, калію, магнію та кальцію з мінералізацією від 100 до понад 400 г/л. Осадження твердої фази з водного розчину з геохімічних та термодинамічних позицій залежить від хімічного складу ропи та термобаричних умов. Згідно з класифікацією Курнакова–Валяшко, із ропи такого типу в разі зміни концентрації, тиску чи температури на ранніх стадіях можливе осадження гіпсу, мірабіліту, галіту [5].

Мінеральні новоутворення сульфату кальцію з ропи калійних родовищ Передкарпаття осаджуються на ранніх стадіях метаморфізації в умовах техногенезу за найменших змін термобаричних параметрів і тому разом з відкладеннями мірабіліту є найбільш проблемними для технологічного обладнання, яке використовують для транспортування ропи.

З діаграми стану водно-сольових систем максимальна розчинність сульфату кальцію за температури від 20 до 50 ^{o}C у дистильованій воді становить 2,05–2,11 (гіпс) та до 2,25 г/л (ангідрит) (рис. 1), у насичених ропах натрій-калій-магній-кальцій-сульфатно-хлоридного складу завдяки "ефекту висолювання" досягає 7,0–7,5 г/л (рис. 2), а за вищих чи нижчих температур розчинність стрімко зменшується. Відповідно, охолодження водного розчину нижче 20 ^{o}C та його нагрівання понад 50 ^{o}C за інших однакових параметрів створює передумови для осадження гіпсу. У водних розчинах підвищеної мінералізації осадження гіпсу починається в разі підвищення концентрації солей у п'ять разів порівняно з низькомінералізованими водами. Експериментальними дослідженнями доведено, що гіпс може випадати за температури розчину, яка не перевищує 80 °C, вище цієї межі випадатиме спочатку басаніт, а за температури понад 120 °C – ангідрит [3].

До чинників, які ініціюють осадження сульфату кальцію, належать і періодичні зміни тиску, пов'язані зі створенням напору флюїдного потоку помпами та його зникненням у разі вимикання обладнання в системах перепомповування ропи. Як довели дослідження С. Люшина зі співавторами [6], зі зміною термобаричних умов, зокрема з пониженням температури і тиску знижується розчинність гіпсу у високомінералізованих пластових водах нафтових родовищ, що сприяє процесам закристалізовування. Зокрема, експериментально з'ясовано, що зниження тиску прямо пропорційне до збільшення граничної розчинності сульфату кальцію, як у дистильованій воді, так і водних розчинах підвищеної мінералізації (рис. 3). Так, зменшення тиску від 20 до 2 МПа приводить до зменшення розчинності сульфату

кальцію на 16–18 %. Відповідно, стрімке зниження тиску є досить вагомим чинником, що ініціює осадження сульфату кальцію.

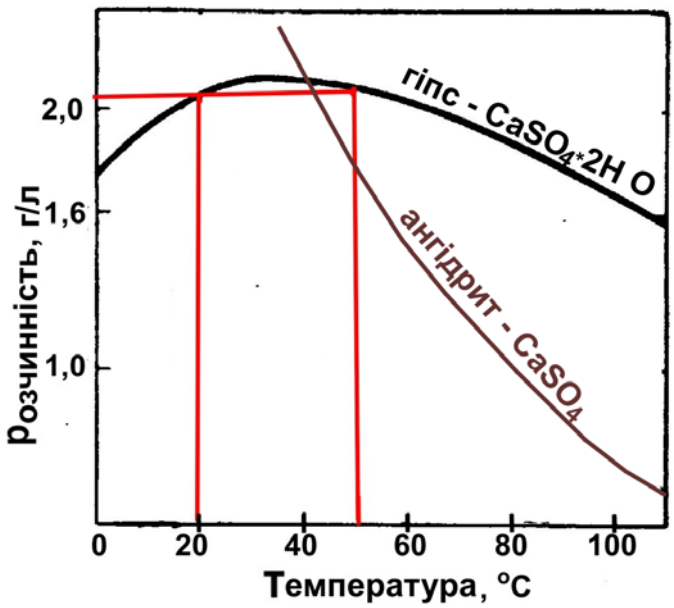

Рис. 1. Максимуми розчинності гіпсу та ангідриту в дистильованій воді в діапазоні температур від 0 до 110 °С [4].

Наведені дані засвідчують, що найважливішою геохімічною передумовою зародження мінеральних новоутворень гіпсу є настання пересичення у мінералотвірному середовищі. Термодинамічні передумови кристалізації гіпсу з ропи калійних родовищ Передкарпаття – переохолодження водного розчину нижче 20 °С та перегрівання понад 50 °С, а також стрімке зниження тиску. Причинами локального нагрівання-переохолодження та нагнітання-зниження гідростатичного тиску у системах перепомповування ропи є робота помп, нерівномірна замуленість, закристалізованість поперечного перерізу ропопроводу на різних ділянках, мінливість кліматичних умов. У цьому разі найімовірнішими місцями локального пересичення є нагнітальні деталі помп, а місцем первинного осадження – шорсткувата поверхня донної частини стінок ропопроводу.

Зазначимо, що переважну більшість осаджених кристаликів виносить гідродинамічний потік ропи. Однак важливу ініціювальну роль у створенні механічних бар'єрів на шляху винесення осаджених мікрокристалів сульфату кальцію відіграє дефектність та підвищена шорсткість поверхні ропопроводу, наявність виїмок та виступів. Саме тут виникають передумови для розростання поодиноких зароджень у стійкий до напірної дії флюїдного потоку мінеральний агрегат. Саме в місцях стику труб, корозійного вилуговування та на інших дефектних ділянках із шорсткуватою поверхнею розростаються зародження сульфату кальцію із гідроокисами заліза поверхні труб.

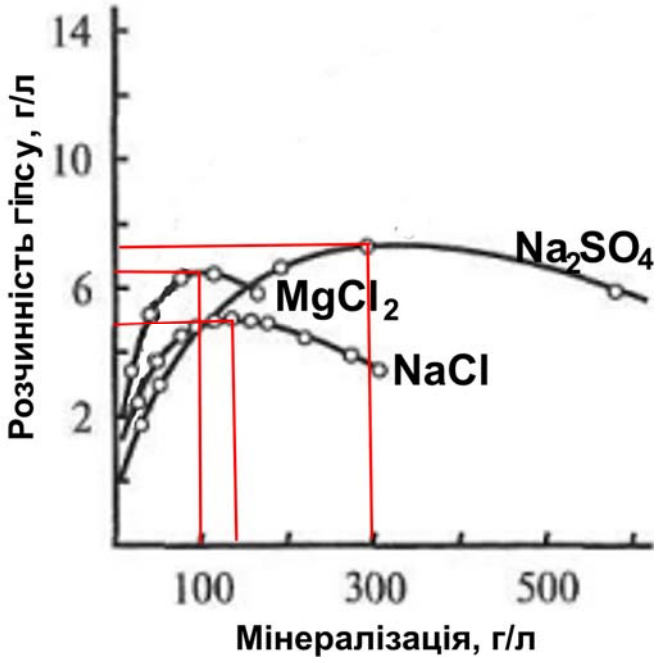

Рис. 2. Максимуми розчинності гіпсу у водних розчинах підвищеної мінералізації найпоширеніших солей, розчинених у ропах калійних родовищ Передкарпаття [8].

За таких передумов мінеральні новоутворення гіпсу формуються на технічному обладнанні, а саме – на стінках ропопроводу під час руху ропи та на стадії застою (рис. 4, 5). У разі помірного пересичення ропи по кальцію та сульфат-іону відбувається осадження одиничних зародків, а у випадку значних пересичень – випадання масових зароджень [7].

У разі потрапляння до ропопроводу нових порцій пересиченої ропи відбувається наростання нової генерації кристалів, підкладкою для якої слугують попередньо зрощені з металевою поверхнею одиничні кристалики [2].

Як засвідчують польові спостереження та детальні мінералогічні дослідження, найпоширенішими мінеральними новоутвореннями сульфату кальцію серед закристалізованих фрагментів технологічного обладнання є відкладення гіпсу, менше басаніту та ангідриту, визначені рентгенодифракційним та імерсійним методами.

Гіпс на стінках ропороводів утворює прозорі та молочно-білі кристали стовбчастого або ізометричного обрисів розміром від 0,1 до 20–30 мм. У разі зростання з гідроокисами заліза забарвлення гіпсу змінюється від світло-жовтого та медового до іржаво-оранжевого та коричневого. Вершини та ребра кристалів гіпсу ксеноморфні й заокруглені у дрібнозернистих агрегатах та ділянках вилуговування, ідіоморфні й добре виражені у друзових агрегатах.

Басаніт в інтерстиціях гіпсових агрегатів і твердих включеннях великих кристалів гіпсу найчастіше утворює прозорі з жовтуватим відтінком голчасті кристалики, зрідка – видовжено-призматичного габітусу. У включеннях може бути як один, так і декілька

кристаликів басаніту, часто з ангідритом. Інколи вони утворюють зростки. Довжина кристаликів досягає 500 мкм.

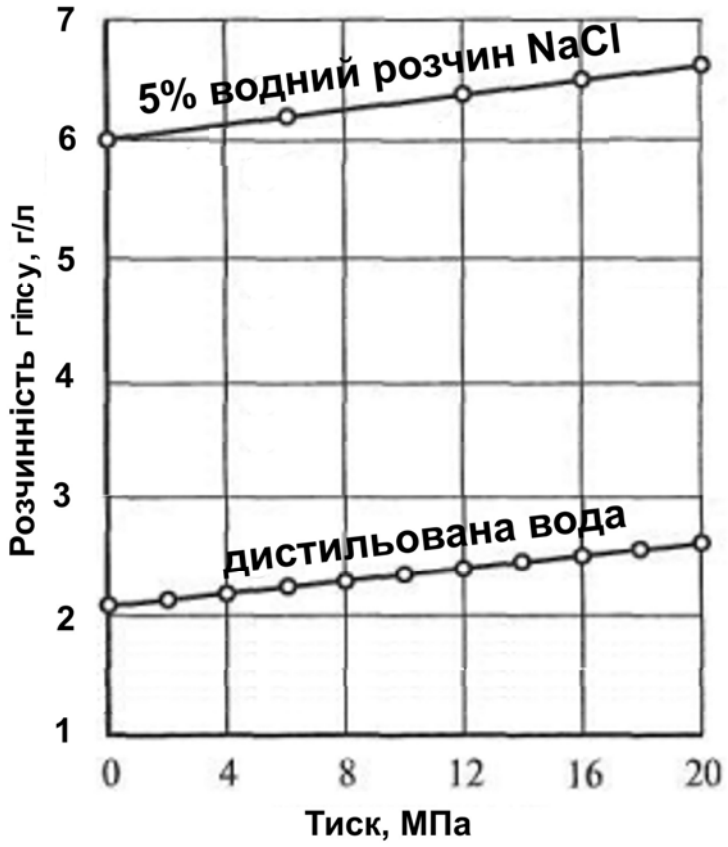

Рис. 3. Графік розчинності гіпсу в дистильованій воді та у водному розчині підвищеної мінералізації (5 % водному розчині NaCl) залежно від тиску за температури 20 °С.

Ангідрит разом з басанітом трапляється у твердих включеннях великих кристалів гіпсу, найчастіше у вигляді таблитчастих кристаликів молочно-білого забарвлення, зрідка у вигляді видовжено-призматичних кристаликів та їхніх уламків, а також лінзоподібних кристалів і зерен зі східчастими контурами у вигляді зростків з басанітом у твердих включеннях кристалів гіпсу.

Усі три згадані вище мінеральні види сульфату кальцію виразно фіксовані на дифрактограмах досліджених зразків, відібраних з дрібнозернистих прошарків друзових агрегатів гіпсу закристалізованого ропопроводу Домбровського кар'єру (рис. 6).

Домінування гіпсу серед досліджуваних мінеральних новоутворень свідчить про переважання низьких температурних значень ропи (до 35 °С), з якої відбувалася кристалізація. А наявність басаніту та гіпсу засвідчує короткочасні стрибки температури

ропи до значень 80–120 °С, які, ймовірно, виникали за умови дії сил тертя під час роботи помп.

Рис. 4. Друзові агрегати гіпсу на стінках ропопроводу (Домбровський кар'єр, Калуш).

Рис. 5. Наростання нових генерацій гіпсу на попередньо зрощеній поверхні та субрадіальне розростання по периферії труби (Домбровський кар'єр, Калуш).

Отже, причиною зародження мікрокристалів сульфату кальцію з ропи калійних родовищ Передкарпаття є специфічні геохімічні умови висомінералізованого водного розчину. Найважливіша геохімічна передумова кристалізації мінеральних новоутворень на технічному обладнанні – пересичення в мінералотвірному середовищі.

Осадження мінеральних новоутворень відбувається в разі зміни термобаричних умов під час роботи технологічного обладнання: локального нагрівання-переохолодження та нагнітання-зниження гідростатичного тиску. Головною причиною змін температури ропи є сезонні кліматичні умови (від 9 °С навесні й восени та до 35 °С влітку). Додаткова причина змін температури та тиску – дія сил тертя під час роботи помп. Причинами локального нагрівання-переохолодження та нагнітання-зменшення гідростатичного тиску в системах перепомповування ропи є робота помп, нерівномірна захарщеність,

замуленість, закристалізованість поперечного перерізу ропопроводу на різних ділянках, мінливість кліматичних умов.

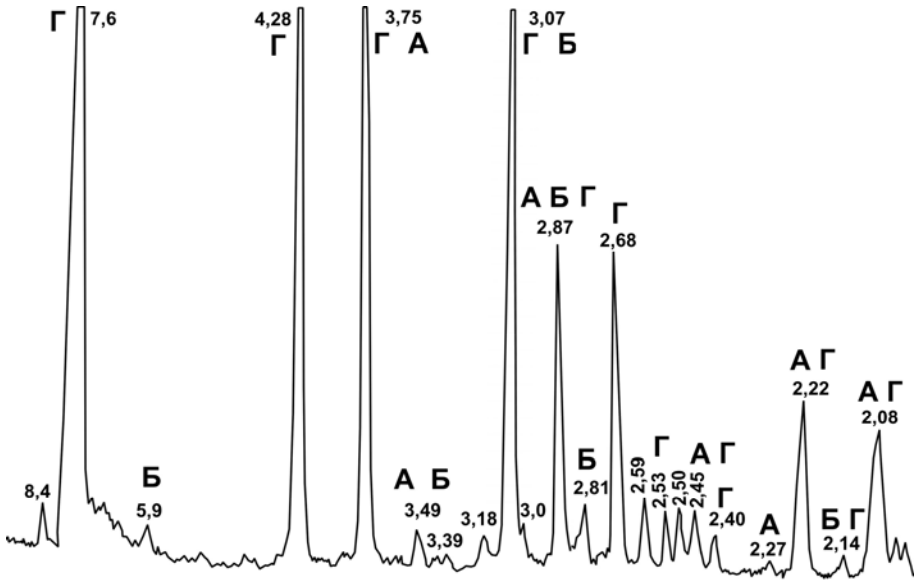

Рис. 6. Дифрактограма зразка, відібраного з дрібнозернистого прошарку друзового агрегату гіпсу закристалізованого ропопроводу Домбровського кар'єру. Літерами позначені діагностичні лінії: А – ангідриту, Б – басаніту, Г – гіпсу.

Вивчення геохімічних закономірностей формування мінеральних новоутворень сульфату кальцію дасть змогу в майбутньому розробити ефективні методи, які допоможуть контролювати технологічні процеси перепомповування ропи та запобігати спонтанній кристалізації мінеральних новоутворень, попереджаючи передчасне виведення з ладу та зменшення експлуатаційних параметрів обладнання.

---

1. *Годовиков А.А.* Мінералогія. М., 1983. С. 527–528.
2. *Григорьєв Д.Т., Жабин А.Г.* Онтогения минералов. М., 1975. С. 317.
3. *Іщенко Д.І., Кисільов М.В.* До питання про геологічну будову та утворення гіпсових родовищ Криму // Геол. журн. 1967. Т. 27. Вип. 1. К. С. 73–74.
4. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
5. *Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Р. Э.* Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Четырехкомпонентные и более сложные системы. Т. 4: Справочник. Л.: Химия, 1954. 1271 с.
6. *Люшин С.Ф., Глазков А.А., Галеева Г.В.* Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения // Сер. Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. 100 с.

7. *Цар Х.М., Дяків В.О.* Онтогенез гіпсових агрегатів з ропи калійних родовищ Передкарпаття // Україні XXI сторіччя – інтелект і творчість молоді: Матеріали I Всеукр. форуму студентів, аспірантів і молодих вчених. Дніпропетровськ, 2011. С. 335–337.
8. *Штернина Э.Б., Фролова Е.В.* Растворимость гипса в водных растворах солей // Изв. СФХА АН СССР. 1949. Т. 17. С. 354.

GEOCHEMICAL CONDITIONS OF MINERALOGENESIS OF CALCIUM SULFATE IN SYSTEMS TRANSPORTING BRINE OF POTASSIUM DEPOSITS PRECARPATHIAN

Kh. Tsar, V. Dyakiv
Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskij Str. 4, Lviv, 79005, e-mail: khrystynatsar@gmail.com

Reasons of origin of sulfate calcium are set from the brine of the potassium deposits of Precarpathian. It is distinguished that major geochemical condition of crystallization of mineral new formations on the technical equipment is satiety in a brine. Thermodynamics conditions of crystallization are supercooling and overburning of water solution, and also fall-off of pressure.

Key words: brine, brine reservoir, calcium sulfate, anhydride, basanite, crystallization, the pressure-thermal conditions.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМАХ ТРАНСПОРТИРОВКИ РАПЫ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИКАРПАТЬЯ

К. Цар, В. Дякив
Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Грушевского 4, г. Львов, 79005, e-mail: khrystynatsar@gmail.com

Установлено причины зарождения микрокристаллов сульфата кальция из рапы калийных месторождений Прикарпатья. Определено, что важнейшим геохимическим условием кристаллизации минеральных новообразований на техническом оборудовании является пресыщение среды. Термодинамическими условиями кристаллизации есть переохлаждение и перегревание водного раствора, а также резкое снижение давления.

Ключевые слова: рапа, рапапровод, сульфат кальция, ангидрит, бассанит, кристаллизация, термобарические условия.

Стаття надійшла до редколегії 07.11.2011
Прийнята до друку 14.11.2011