

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА С КАЛЬЦИТОМ
Карасева О.Н. (ИЭМ РАН), Лакштанов Л.З. (ИЭМ РАН), Иванова Л.И. (ИЭМ РАН)
olga@iem.ac.ru

Ключевые слова: *адсорбция, соосаждение, кремнезем, кальцит*

В связи с проблемой ингибирования перекристаллизации меловых коллекторов нефти проведены экспериментальные исследования адсорбции и соосаждения растворенного кремнезема с кальцитом.

Большое внимание при постановке экспериментальной части работы было уделено выбору оптимальных условий эксперимента (отношения растворенного кремнезема к кальциту $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$, концентрации кальцитобразующих реагентов, скорости соосаждения кальцита и т.д.) для получения количественной оценки взаимодействия растворенного кремнезема и кальцита. Все эксперименты были выполнены в стеклянной термостатируемой ячейке ($T=25^\circ\text{C}$) при различных парциальных давлениях CO_2 ($p\text{CO}_2=10^{-3.5}$ атм. и 1 атм.).

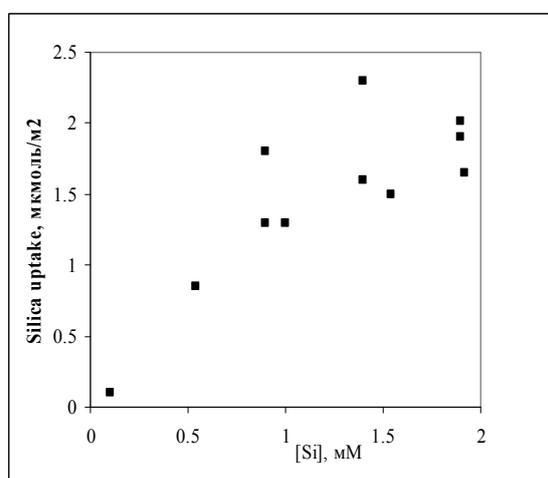


Рис.1. Зависимость содержания кремнезема в кальците от концентрации SiO_2 в растворе для концентрации суспензии кальцита 30 г/л

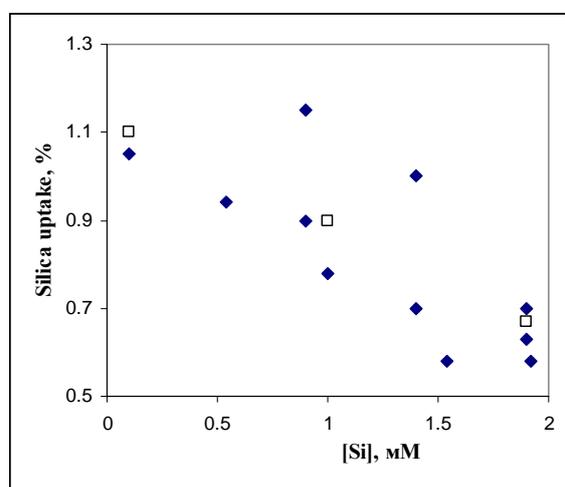


Рис.2. Зависимость процентного содержания кремнезема в кальците от концентрации SiO_2 в растворе; символами \blacklozenge и \square представлены данные для концентраций суспензии 30 г/л и 150 г/л, соответственно

В опытах по адсорбции кремнезема в ячейку помещали навеску кальцита (1 - 10 г) и 50 мл 0.1 М раствора NaCl. При установлении равновесного состояния (контроль за pH и Ca) системы кальцит-раствор при заданном постоянном давлении CO_2 в ячейку добавляли аликвоту растворенного 0.1 М SiO_2 . Концентрация суспензии кальцита в разных опытах варьировалась от 20 до 200 г/л. Из ячейки периодически отбирались пробы раствора, фильтровались через 0.2 мкм фильтр (Sartorius) и анализировались на содержание в них кремнезема. Параллельно проводились холостые опыты с аналогичной концентрацией растворенного кремнезема, но не содержащие твердую фазу, т.е. аликвота растворенного кремнезема добавлялась к раствору NaCl. Обнаружить изменения концентрации кремнезема в растворе относительно холостых проб с помощью фотоколориметрического метода не удалось даже в экспериментах с высокой концентрацией суспензии кальцита. Определения содержания кремнезема были проведены также в твердой фазе. По окончании экспериментов кальцит промывался и высушивался при температуре 60°C примерно 10 - 12 часов. Затем навеску кальцита растворяли в 5 М HCl и анализировали с помощью фотоколориметрического метода. В результате исследования твердой фазы было обнаружено присутствие незначительной примеси кремнезема в кальците (менее 1.5%),

причем содержание кремнезема заметно повышается с увеличением концентрации SiO_2 в растворе (рис.1).

На рис.2 представлена зависимость поглощенного кремнезема (в %) от концентрации SiO_2 в растворе для двух концентраций суспензий кальцита (\blacklozenge - 30 г/л, \square - 150 г/л).

Интересно, что поглощения кремнезема для разных концентраций кальцита имеют близкие значения, что противоречит представлениям об адсорбции, когда изменение площади поверхности приводит к пропорциональному изменению поглощения примесных компонентов из раствора. Поэтому, в экспериментах с высокой концентрацией кальцита (150 г/л и выше) изменения кремнезема в растворе должны были быть ощутимы – по крайней мере, больше 5%, чего в наших экспериментах обнаружено не было. По всей видимости, наблюдаемое поглощение SiO_2 кальцитом не связано с его адсорбцией на поверхности, как это было интерпретировано в работе (Klein and Walter, 1995), а обусловлено выпадением полимерных звеньев кремнекислоты, количество которых определяется содержанием кремнезема в растворе.

Эксперименты по соосаждению кремнезема с кальцитом проводились с помощью метода постоянной добавки, позволяющего осуществлять синтез твердой фазы постоянного состава при заданной скорости осаждения. В стеклянную ячейку при $p\text{CO}_2 = 1$ атм или $10^{-3.5}$ атм. помещались 0.5 г CaCO_3 и 50 мл раствора NaCl . Осаждение кальцита инициировалось введением в ячейку с заданной скоростью (0.008 – 0.05 мл/мин) двух растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 одинаковой молярности (0.2 - 0.7 М) с помощью перистальтического насоса. После установления стационарного состояния, когда состав раствора в ячейке становился постоянным (контроль Ca и pH), в ячейку и в исходный раствор Na_2CO_3 добавлялись аликвоты 0.1 М SiO_2 , так чтобы концентрации кремнезема были одинаковыми. Поступление растворов в ячейку продолжалось с той же скоростью, продолжительность опытов составляла от 24 до 72 часов. По окончании эксперимента содержание кремнезема в твердой фазе было определено согласно методике, использованной при изучении адсорбции SiO_2 .

На рис. 3 показана зависимость поглощенного SiO_2 от скорости осаждения кальцита при $p\text{CO}_2 = 1$ and $10^{-3.5}$ атм. Количество соосажденного кремнезема имеет существенные величины при $\text{pH} 8.3$ ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ атм) и значительно возрастает при увеличении концентрации SiO_2 в растворе. При $\text{pH} 6$ поглощение SiO_2 минимально и практически не зависит от концентрации кремнезема в растворе.

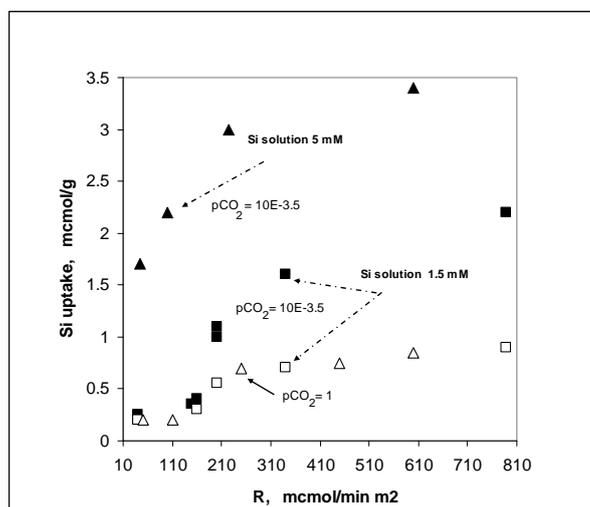


Рис.3. Поглощение кремнезема в зависимости от скорости осаждения кальцита

Также было определено, что $\text{SiO}_{2(\text{uptake})}$ возрастает при увеличении скорости осаждения кальцита. Данное поведение SiO_2 аналогично поведению других элементов, у которых равновесный коэффициент распределения меньше 1. С помощью уравнения 1 рассчитан коэффициент распределения, который приблизительно составляет 10^{-3} .

$$K_d = \frac{[\text{silica}]_s}{[\text{carbonate}]_s} \times \frac{[\text{carbonate}]_{\text{aq}}}{[\text{silica}]_{\text{aq}}} \quad [1]$$

Литература

I. Klein & Walter // Chemical Geology. 1995. 125. P. 29-43.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-13.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна