МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.060
УДК 54 549.01

Я.О. Малькова, асп., мол. наук. співроб.
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: malkovayanakiev@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6215-9901
В.М. Бобков, канд. хім. наук, старш. наук. співроб.
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: IGNSBobkov@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-3857-5075
В.В. Долін, д-р геол. наук, проф.
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: vdolin@ukr.net
https://orcid.org/0000-0001-6174-2962

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ РОЗЧИНЕННЯ МІНЕРАЛІВ СОЛЕНОСНИХ ПОРІД ДОМБРОВСЬКОГО КАР'ЄРУ КАЛУШ-ГОЛИНСЬКОГО РОДОВИЩА КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ

Розглянуто кінетику розчинення мінералів соленосних і вмісних порід у воді, що надходить із галькового горизонту та атмосферних опадів у Домбровському кар'єрі Калуш-Голинського родовища калійних солей, за результатами (експериментального) моделювання. Досліджено розчинність мінералів рудного тіла, що становить від 333 до 502 г · дм$^{-3}$. Визначено граничні умови формування насиченого розчину солей. Розрахункова концентрація насиченого розчину калійної руди за нормальних умов становить 426 г · дм$^{-3}$. Механізм розчинення розглянуто з позицій хімічної теорії розчинів Д.І. Менделєєва. Експериментально досліджено часову динаміку розчинення мінералів рудного тіла. Розраховано параметри кінетично-дифузійного процесу. Швидкість процесу розчинення, який відбувається у кінетичній області, істотно перевищує швидкість концентраційної дифузії гідратованих іонів: від 5 до 400 разів залежно від мінерального складу солей. Теоретично з позицій кінетики багатостадійного процесу й експериментально в лабораторних умовах установлено закономірності кінетики розчинення мінералів соленосних порід Домбровського кар'єру.

Ключові слова: *Домбровський кар'єр, хімічний склад розсолів, мінералізація, розчинення, концентраційна дифузія.*

Вступ. Видобування калійних солей у Передкарпатському прогині Калуш-Голинського родовища призвело до ряду екологічних проблем, висвітлених у попередніх працях авторів [4, 12], а також у численних працях українських вчених * [2, 3, 6—9].

* Комплексна інтегрована інтерпретація геолого-геофізичних даних з метою виявлення розвитку карстових процесів в межах північного борту Домбровського кар'єру та простеження зон активної фільтрації р. Сівка в кар'єр у режимі моніторингу. Звіт по темі 1/2009-К. Івано-Франківськ: Наук.-дослід. ін-т гідроекології, інженерної геології та екогеології, 2009. 48 с.; Визначення можливості використання розсолів Домбровського кар'єру для прискорення ліквідації рудника "Ново-Голинь" (Заключ. звіт з рекомендаціями). Калуш: ДНДІГ, 1998. 21 с.; Продовження моніторингових спостережень над шахтними полями Калуш-Голинського родовища калійних солей у 2009 році: Звіт по г/д № 33/09. Ч. 1. Калуш: Держ. підпр. "Наук.-дослід. ін-т галургії", 2009. 87 с.

Цитування: Малькова Я.О., Бобков В.М., Долін В.В. Моделювання кінетики розчинення мінералів соленосних порід Домбровського кар'єру Калуш-Голинського родовища калійних солей. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 4. С. 60—68. https://orcid.org/10.15407/mineraljournal.42.04.060

За період експлуатації Калуш-Голинського родовища калійних солей на його базі сформувалися гірничопромислові геокомплекси, що включають ряд об'єктів гірничо-видобувного і переробного профілю, які уже тривалий час створюють техногенне навантаження і потенційно здійснюватимуть такий вплив у перспективі [3].

З 2008 року і дотепер триває самозатоплення Домбровського кар'єру. Формування хімічного складу та прогноз змін озерних вод Домбровського кар'єру є важливою екологічною проблемою у зоні впливу гірничих об'єктів Калуш-Голинського родовища. Водопритоки залежать від кількості опадів. Сумарний об'єм накопичених розсолів перед 2008 р. становив близько 5 млн м^3, а 2020 року — близько 29 млн м^3 розсолів і мінералізованих вод, тобто 75 % від прогнозного об'єму затоплюваного простору кар'єрної виїмки.

Реальна ситуація спонукала авторів змоделювати кінетику розчинення мінералів соленосних порід Домбровського кар'єру. У праці [5] дослідники визначили, що реальний масштаб дезінтеграції соляно-глинистих порід Домбровського кар'єру на порядок менший, ніж експериментально розрахований за "ідеальних" фізико-хімічних умов. "Агресивність ненасичених солями розчинів до легкорозчинних мінералів визначається не індивідуальною розчинністю окремого, навіть найбільш розчинного мінералу, а інтегральним значенням концентрації солей, яка є рівноважною з соляно-глинистими породами".

З огляду на попередні дослідження, **метою роботи** є моделювання кінетики розчинення соленосних порід і визначення провідних процесів формування хімічного складу розсолів.

Формування хімічного складу розсолів. Об'єм утворюваних розсолів залежить від кількості опадів, обсягів розвантаження ґрунтового водоносного горизонту, площі водозбору та тривалості контакту рідкої (водної) і твердої (сольової) фаз. Хімічний склад розсолів формується внаслідок процесів розчинення рудного тіла та вмісних порід, дифузії, конвекції, механічного (хвильового) перемішування поверхневого шару під дією вітру.

Утворення розчину є складним фізико-хімічним процесом, який завжди супроводжується збільшенням ентропії системи. Під час утворення розчинів часто спостерігається виділення або поглинання теплоти. Теорія розчинів пояснює усі ці явища. Існують два напрями теорій розчинів — фізичний і хімічний. Фізична теорія розчинів розглядає процес розчинення як розподіл частинок розчиненої речовини між частинками розчинника, без будь-якої взаємодії між ними (теорія Арреніуса). Єдиною причиною такого процесу є збільшення ентропії системи. Будь-які теплові або об'ємні ефекти відсутні ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$); такі розчини називають ідеальними. Хімічна теорія розглядає процес розчинення як утворення суміші нестійких хімічних сполук змінного складу, що супроводжується тепловими ефектами та зміною об'єму системи (теорія сольватації Менделєєва).

Згідно з хімічною теорією розчинів, розробленою Д.І. Менделєєвим, між компонентами розчину відбувається хімічна взаємодія. Утворення й існування розчину неможливе без взаємодії між всіма часточками, які його утворюють: розчин є динамічною системою, між компонентами якої відбувається безперервний обмін. Важливим положенням хімічної теорії розчинів є твердження про рівноцінність компонентів розчину: розчинника і розчиненої речовини.

У своїх працях Д.І. Менделєєв показав, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називають сольватами (гідратами), а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину — сольватацією (гідратацією). Термін "гідрати" і "гідратація" застосовують, коли розчинником є вода [10].

Сучасна термодинаміка розчинів базується на синтезі фізичного та хімічного підходів.

У загальному випадку під час розчинення відбувається зміна властивостей розчинника і розчиненої речовини, що обумовлено взаємодією частинок між собою за різними типами взаємодії: Ван-дер-Ваальсової (в усіх випадках), іон-дипольної (у розчинах електролітів у полярних розчинниках), специфічних взаємодій (утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків). Урахування всіх цих типів взаємодії є дуже складною задачею. Чим більша концентрація розчину, тим сильніше взаємодія часточок, тим складніша структура розчину. Тому кількісна теорія розроблена лише для ідеальних розчинів, якими можна вважати газові розчини та розчини неполярних рідин, де енергія взаємодії різнорідних часточок близька до енергії взаємодії часточок однако-

вих. Ідеальними вважають і нескінченно розведені розчини, де взаємодія часточок розчинника і часточок розчиненої речовини є надзвичайно малою. Властивості таких розчинів залежать лише від концентрації, а не від виду розчиненої речовини.

Процес розчинення речовин зумовлений взаємодією часточок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Механізм розчинення твердих тіл у рідині складається, в основному, з трьох стадій. Наприклад, розглянемо розчинення кристала хлориду натрію (галіту), який складається з електростатично зв'язаних іонів натрію та хлору. Як відомо, іони Na^+ та Cl^- в кристалі кам'яної солі пов'язані іонним зв'язком, між молекулами води діють сили Ван-дер-Ваальса та водневий зв'язок. Між іонами натрію і хлору, з одного боку, та молекулами води, з іншого, — виникає іонно-дипольний зв'язок. Усі ці види зв'язку конкурують між собою. Під час занурення кристала у воду полярні молекули H_2O орієнтуються таким чином, що до іона Na^+ вони обернені своїми негативними полюсами, а до іона Cl^- — позитивними, тобто відбувається процес гідратації цих іонів. При цьому сила гетерополярного зв'язку між Na^+ та Cl^- у кристалі зменшується у 80 разів. Утворений унаслідок гідратації іонно-дипольний зв'язок виявляється міцнішим, ніж міжіонний зв'язок Na^+—Cl^-. Унаслідок теплового руху відбувається повний розрив цього зв'язку між іонами, розташованими на поверхні кристала. Отже, на першій стадії відбувається розрив гетерополярного зв'язку між Na^+ та Cl^- унаслідок іонно-дипольної взаємодії іонів Na^+ та Cl^- з полярними молекулами води.

На другій стадії розчинення відбувається гідратація тих іонів, які повністю перейшли у розчин з утворенням вільних гідратованих іонів.

Третя стадія розчинення — це самочинний процес дифузії гідратованих іонів у всьому об'ємі розчинника.

Важливу роль у складі калійних порід відіграє глинистий і алеврито-піщаний теригенний матеріал, який також належить до основних породоутворювальних компонентів і який часто описують під загальною назвою "нерозчинний залишок". У ньому переважають кварц, хлорит та гідрослюда, менше наявні польовий шпат, кальцит і доломіт [1].

До 50 % вмісних порід та 35 % калійної руди складено галітом. Серед основних мінералів рудного тіла — каїніт (22 %), лангбейніт (9,5 %) та сильвін (5 %) (табл. 1). Саме з цими мінералами виконано ряд експериментів з визначення швидкості їх розчинення у воді.

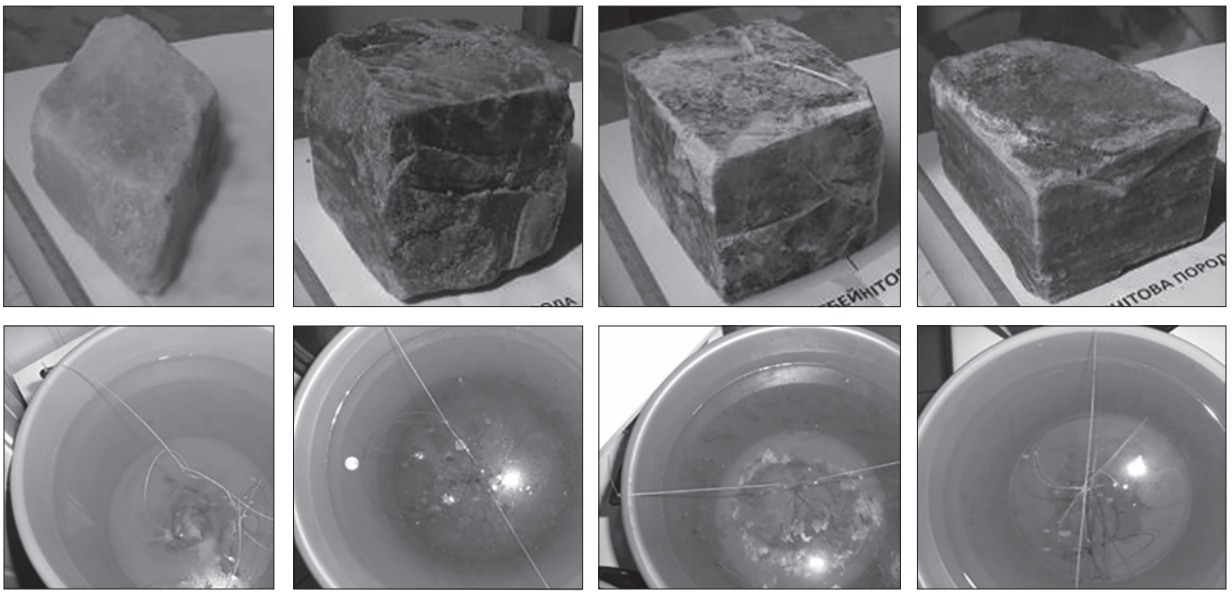
З метою встановлення граничних умов формування розсолу, — тієї максимальної його концентрації, яка є термодинамічно стійкою за нормальних умов, — необхідно вивчити насичені розчини мінералів рудного тіла Домбровського кар'єру. Насиченим є такий розчин, який перебуває у рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини і містить максимально можливу за даних умов кількість цієї речовини.

Насичені розчини мінералів. Для приготування насичених розчинів до наважки 65—85 г мінералу додавали 100 $см^3$ дистильованої води, нагрівали до 95 °С протягом чотирьох годин. Розчин охолоджували до 20 °С, перемішували, фільтрували через паперовий фільтр "синя стрічка", визначали об'єм розчину та вагу нерозчиненого мінералу.

Для визначення кількості нерозчинного залишку наважку 50 г мінералу розчиняли у 150 $см^3$ дистильованої води за температури 95 °С протягом чотирьох годин. Розчин охолоджували до 50 °С, фільтрували через папе-

Таблиця 1. **Склад калійної руди та вмісних порід Домбровського кар'єру (за даними ДП "Калійний завод")**
Table 1. **The composition of potassium ore and host rocks of the Dombrovsky quarry (according to the Subsidiary "Potash Plant")**

Мінерал	Хімічна формула	Вміст, %
Калійна руда		
Галіт	NaCl	35
Каїніт	$KClKMg(SO_4)Cl$	22
Лангбейніт	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	9,5
Сильвін	KCl	5
Кізерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$	5,5
Полігаліт	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	4,5
Ангідрит	$CaSO_4$	1,5
Шеніт	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	≈1
Леоніт	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
Нерозчинний залишок		14
Вмісні породи		
Галіт	NaCl	40—50
Нерозчинний залишок		50—60



Halite Kainite Langbeinit Sylvinite

Рис. 1. Експериментальне вивчення процесів розчинення соленосних порід
Fig. 1. Experimental study of saline rocks dissolution processes

Таблиця 2. **Розчинність основних мінералів калійної руди**
Table 2. **Solubility of basic minerals of potassium ore**

Параметр	Галіт	Лангбейніт	Каїніт	Сильвін
Мінералізація насиченого розчину, г·дм$^{-3}$	412	333	502	367
Нерозчинний залишок, %	0,45	2,44	1,78	3,66

ровий фільтр "синя стрічка". Нерозчинений залишок двічі промивали на фільтрі 100 см^3 дистильованої води. Фільтр з осадом висушували у сушильній шафі за температури 105 °С, охолоджували до кімнатної температури і зважували.

Отже, експериментально визначено, що розчинність досліджених мінералів становить від 333 (лангбейніт) до 502 (каїніт) г · дм$^{-3}$ (табл. 2). Ураховуючи середнє співвідношення мінералів у рудному тілі (табл. 1), розрахункова концентрація насиченого розчину калійної руди за нормальних умов становить 426 г · дм$^{-3}$, що добре збігається з даними попередніх досліджень [11].

Нерозчинний залишок порід рудного тіла становить від 0,45 (галіт) до 3,66 % (сильвін) (табл. 2).

Експериментальне дослідження часової динаміки розчинення мінералів. Для визначення кінетичних параметрів розчинення зразки мінералів обрізали до правильної форми моноліту, який розташовували у пластиковому відрі з дистильованою водою на висоті 10 см від дна. Протягом 2—3 діб моноліти розчинялися повністю (рис. 1). Проби води відбирали піпеткою з різною періодичністю (першу — через 4,5 год після початку експерименту, перший тиждень — щоденно, другий — двічі на тиждень, далі — один раз на тиждень) протягом трьох місяців на висоті 0, 5, 10, 15, 20 см від дна відра. Мінералізацію проб визначали методом вагового аналізу.

Розподіл мінеральних речовин у розчині під час експерименту задовільно описується експоненційною моделлю:

$$S = a \cdot e^{-k_h h}, \qquad (1)$$

де S — мінералізація (мг ·дм$^{-3}$) розчину на глибині h (см), коефіцієнт a — концентрація розчину у придонній частині посудини, k_h — константа розподілу розчинених солей за глибиною (см$^{-1}$) (рис. 2, 3). Величина достовірності апроксимації експериментальних даних $R^2 > > 0{,}9$ для 95 % довірчого інтервалу.

Очевидно, що з часом мінералізація розчину вирівнюється, що добре ілюструє виположу-

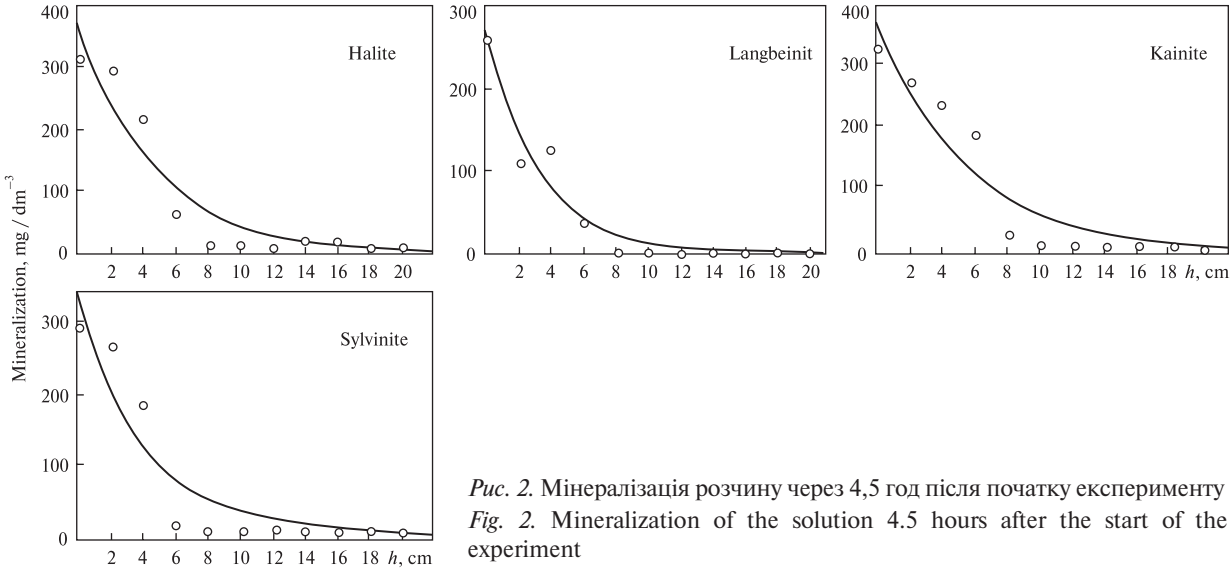


Рис. 2. Мінералізація розчину через 4,5 год після початку експерименту
Fig. 2. Mineralization of the solution 4.5 hours after the start of the experiment

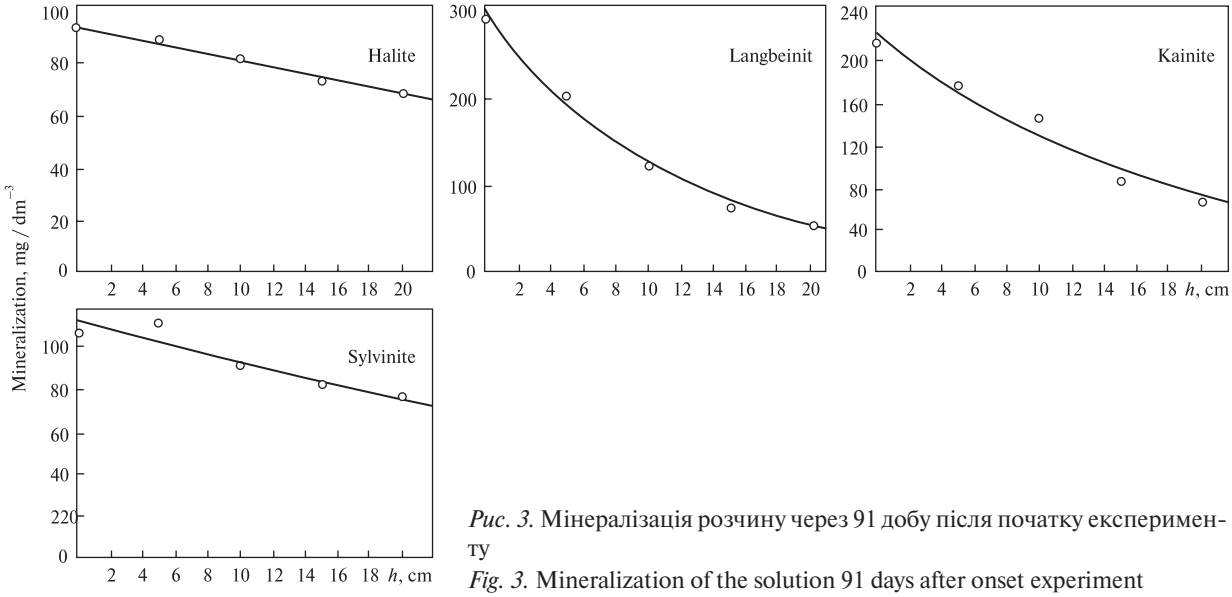


Рис. 3. Мінералізація розчину через 91 добу після початку експерименту
Fig. 3. Mineralization of the solution 91 days after onset experiment

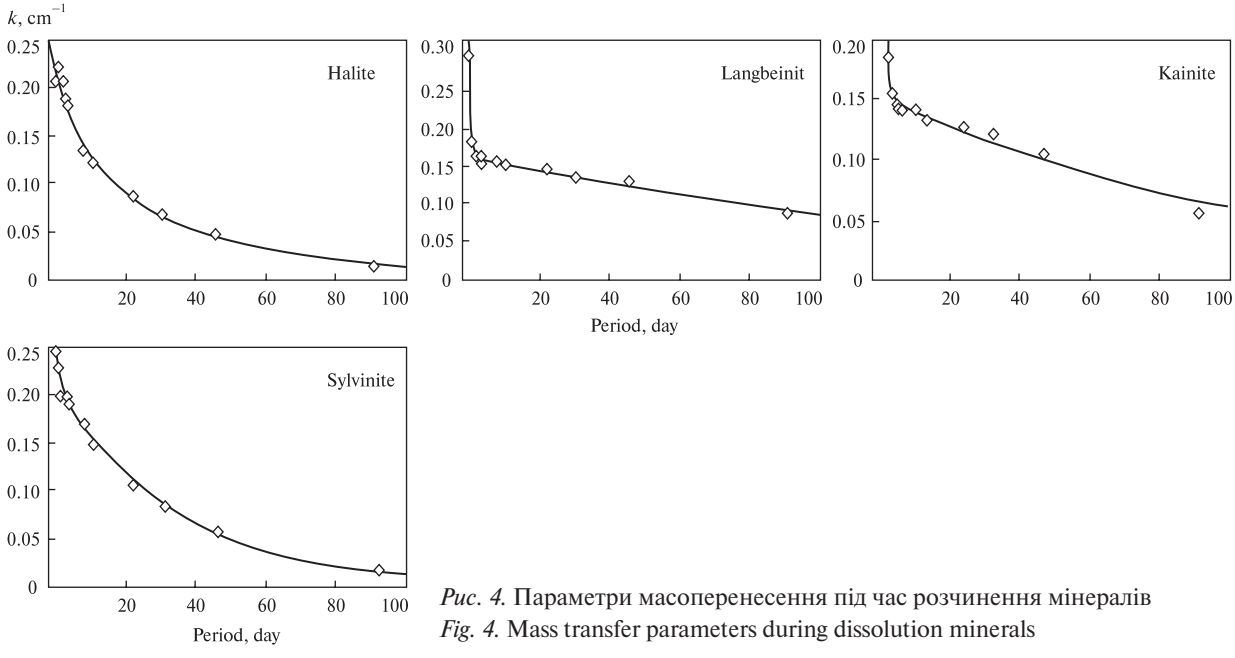


Рис. 4. Параметри масоперенесення під час розчинення мінералів
Fig. 4. Mass transfer parameters during dissolution minerals

вання кривої розподілу (див. рис. 2, 3), тобто зменшення абсолютної величини k_h, та істотне зменшення коефіцієнта a, що відображає мінералізацію нижніх (придонних) шарів розчину. Після розчинення мінеральної фази процес іон-дипольної взаємодії води з твердою фазою мінералу, який відбувається відповідно до законів хімічної кінетики ("швидка" стадія), припиняється і провідної ролі набуває процес дифузії гідратованих іонів, спрямований на вирівнювання концентрацій у товщі розчину ("повільна" стадія) (табл. 3).

Тож часова динаміка зміни параметра k_h підлягає двоекспоненційній залежності вигляду (рис. 4):

$$k_h(t) = a_1 e^{-k_K t} + a_2 e^{-k_D t}, \qquad (2)$$

де k_K — кінетична константа швидкості масоперенесення солей у розчині, визначена швидкістю розчинення монолітів порід (перебіг хімічної реакції гідратації та формування дифузійного шару), k_D — константа швидкості концентраційної дифузії солей у напрямі подолання різниці їх концентрацій в утвореному дифузійному шарі та воді; a_1 та a_2 — вагові коефіцієнти, які визначають роль процесів розчинення та дифузії відповідно у формуванні хімічного складу розчину.

За збільшенням швидкості розчинення мінерали можна розташувати таким чином: галіт < сильвініт < лангбейніт < каїніт. Внесок процесу розчинення мінералів у формування хімічного складу розчину зростає у такому

Таблиця 3. **Параметри експоненційної апроксимації експериментальних даних**
Table 3. **Parameters of exponential approximation of experimental data**

Час, доба	Галіт		Лангбейніт		Каїніт		Сильвініт	
	a, мг·дм$^{-3}$	k_h, см$^{-1}$	a, мг·дм$^{-3}$	k_h, см$^{-1}$	a, мг·дм$^{-3}$	k_h, см$^{-1}$	a, мг·дм$^{-3}$	k_h, см$^{-1}$
0,1875	358	0,206	257	0,299	361	0,184	337	0,244
1	327	0,221	317	0,183	337	0,153	314	0,226
2	327	0,207	321	0,162	340	0,145	321	0,196
3	327	0,189	327	0,164	321	0,144	321	0,194
4	317	0,181	321	0,155	324	0,142	321	0,187
8	262	0,136	314	0,157	314	0,14	311	0,165
11	237	0,123	330	0,153	302	0,132	290	0,145
22	181	0,0893	321	0,146	317	0,127	237	0,106
31	156	0,0714	327	0,136	317	0,120	196	0,0818
46	126	0,0478	344	0,131	302	0,104	161	0,057
91	94	0,0149	296	0,0872	226	0,0563	112	0,019

Таблиця 4. **Параметри масоперенесення під час розчинення мінералів**
Table 4. **Mass transfer parameters during dissolution minerals**

Мінерал	a_1		k_K, см·доба$^{-1}$	a_2		k_D, см·доба$^{-1}$
	см$^{-1}$	%		см$^{-1}$	%	
Галіт	0,0926	41,4	0,123	0,131	58,6	0,0222
Лангбейніт	0,211	56,1	2,41	0,165	43,9	0,00626
Каїніт	0,0563	27,4	2,61	0,149	72,6	0,00911
Сильвініт	0,0495	19,6	0,713	0,203	80,4	0,0285

Таблиця 5. **Співвідношення параметрів кінетичного і дифузійного процесів**
Table 5. **The ratio of the parameters of kinetic and diffusion processes**

Мінерал	$\frac{k_K}{k_D}$	$\frac{a_1}{a_2}$	Мінерал	$\frac{k_K}{k_D}$	$\frac{a_1}{a_2}$
Галіт	5,54	0,71	Каїніт	287	0,38
Лангбейніт	385	1,28	Сильвініт	25,0	0,24

ряду: сильвініт < каїніт < галіт < лангбейніт (табл. 4).

Очевидно, що швидкість процесу розчинення, який відбувається в кінетичній області, істотно перевищує швидкість концентраційної дифузії гідратованих іонів: для галіту — у 5,5 разів, сильвініту — у 25, каїніту та лангбейніту — у 300—400 разів (табл. 5). Це дає підстави для висновку, що хімічний склад поверхневих шарів розсолів Домбровського кар'єру формується переважно за рахунок продуктів розчинення галіту та сильвініту, які характеризуються найбільшими константами швидкості дифузії (табл. 4). Як відомо з основ хімічної кінетики, швидкість багатостадійного процесу визначається швидкістю його найповільнішої стадії (закон горловини пляшки). Отже, процесом, який визначає формування хімічного складу розсолів, є концентраційна дифузія гідратованих іонів Na^+, K^+, Cl^-, які надходять у рідку фазу внаслідок розчинення мінералів рудного тіла та вмісних порід підошви та бортів кар'єру, у напрямі подолання різниці концентрацій — із нижніх шарів розсолу до його поверхні. Підтверджує цей висновок співвідношення вагових коефіцієнтів a_1 та a_2: внесок процесу розчинення основних мінералів рудного тіла у формування хімічного складу розчину істотно менший, ніж процесу концентраційної дифузії (табл. 5).

Висновки. Теоретично обґрунтовано та змодельовано в лабораторних умовах основні фізико-хімічні процеси формування хімічного складу розсолів Домбровського кар'єру. Швидкість розчинення мінералів рудного тіла та вмісних порід на порядок вища, ніж швидкість висхідної дифузії гідратованих іонів, отже саме дифузійно-конвективні процеси визначатимуть мінералізацію та формування хімічного складу поверхневих шарів розсолу.

Експериментально досліджено параметри розчинності основних соленосних порід. З урахуванням середнього співвідношення мінералів у рудному тілі (див. табл. 1), розрахункова концентрація насиченого розчину калійної руди становить 426 г·дм$^{-3}$, що відповідає результатам попередніх досліджень.

Отже, концентраційна дифузія гідратованих іонів Na^+, K^+, Cl^-, меншою мірою — Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, які надходили у рідку фазу внаслідок розчинення мінералів рудного тіла і вмісних порід підошви та бортів кар'єру, є важливим процесом, який істотно визначає формування хімічного складу розсолів Домбровського кар'єру за умови безпосереднього контакту прісної води з солевмісними породами. Величина співвідношення вагових коефіцієнтів a_1 та a_2 свідчить, що внесок процесу розчинення основних мінералів рудного тіла у формування хімічного складу розчину істотно менший, ніж процесу концентраційної дифузії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Білоніжка П.М. Типоморфізм глинистих мінералів соленосних відкладів Передкарпаття. *Мінерал. зб. Львів. ун-ту.* 1993. № 46, вип. 1. С. 157—161.
2. Гайдін А.М. Рудько Г.І. Техногенний карст. Держ. комісія України по запасах корисних копалин. Чернівці: Букрек, 2016. 200 с.
3. Головчак В.Ф. Стан гірничопромислових геокомплексів Калуш-Голинського родовища калійних солей та заходи для їх екологічної оптимізації. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2010. № 2. С. 4—13.
4. Долін В.В., Яковлев Є.О., Кузьменко Е.Д., Бараненко Б.Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2010. № 1. С. 74—86.
5. Дяків В.О., Павлишин В.І., Білик Н.Т. Мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття. *Мінерал. журн*. 2013. **35**, № 1. С. 38—49.
6. Кореневский С.М., Донченко К.Б. Геология и условия формирования калийных месторождений Советского Предкарпатья. *Тр. ВСЕГЕИ. Геология месторождений калийных солей*. 1963. **99**. 152 с.
7. Кузьменко Э.Д., Багрий С.М., Штогрин Н.В. К вопросу картирования соляного карста в Закарпатье. *Наук. вісн. Нац. гірничої академії України*. 2003. № 6. С. 82—87.
8. Кузьменко Е.Д., Багрій С.М., Вдовина О.П., Штогрин М.В., Бучинський В.А. Комплекс геофізичних методів прогнозування розвитку соляного карсту в Передкарпатті. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія*. 2003. Вип. 26—27. С. 43—50.

9. Кузьменко Е.Д., Багрій С.М., Вдовина О.П., Хмара І.Є., Бараненко Б.Т. Ефективність комплексного підходу при геофізичному вивченні карстових процесів над відпрацьованими шахтними полями родовищ кам'яної та калійної солі. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2007. № 4 (25). С. 41—49.
10. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887. [Цитується за виданням: Менделеев Д.И. Растворы. Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959. 1165 с.].
11. Семчук Я.М., Малишевська О.С. Дослідження процесів розчинення та вилуговування соляних порід для оцінки наслідків затоплення калійних шахт. *Хімічна промисловість України*. 2002. № 1. С. 9—12.
12. Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y. Formation regularities of liquid body of Dombrovsky quarry. *Conf. Proc., Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects 2020. May, 2020.* Київ, 2020. P. 1—5. https://doi.org/10.3997/2214-4609.2020geo079

Надійшла 23.10.2020

REFERENCES

1. Bilonizhka, P.M. (1993), *Mineral. zb. Lviv Univ.*, No. 46, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 157-161 [in Ukrainian].
2. Haydin, A.M. and Rud'ko, H.I. (2016), *Tekhnohennyy karst. Derzh. komisiya Ukrayiny po zapasah korysnykh kopalyn,* Bukrek, Chernivtsi, UA, 200 p. [in Ukrainian].
3. Holovchak, V.F. (2010), *Ekolohichna bezpeka ta zbalansovane resursokorystuvannia*, No. 2, pp. 4-13, Ivano-Frankivsk, UA, [in Ukrainian].
4. Dolin, V.V., Yakovlyev, Ye.O., Kuzmenko, E.D. and Baranenko, B.T. (2010), *Ekolohichna bezpeka ta zbalansovane resursokorystuvannya*, No. 1, Ivano-Frankivsk, UA, pp. 74-86 [in Ukrainian].
5. Dyakiv, V.O., Pavlyshyn, V.I. and Bilyk, N.T. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 35, No. 1, Kyiv, UA, pp. 38-49 [in Ukrainian].
6. Korenevskyi, S.M. and Donchenko, K.B. (1963), *Tr. VSEGEI. Geologiya mestorozhdeniy kaliynykh solei*, Vol. 99, 152 p. [in Russian].
7. Kuzmenko, E.D., Bagriy, S.M. and Shtogrin, N.V. (2003), *Nauk. visn. Natsionalnoi hirnychoi akademii Ukrainy*, No. 6, Dnipro, UA, pp. 82-87 [in Russian].
8. Kuzmenko, E.D., Bahriy, S.M., Vdovina, O.P., Shtohrin, M.V. and Buchinskyi, V.A. (2003), *Visn. Kyiv. nats. univ. Tarasa Shevchenka. Heolohiya*, Vyp. 26-27, Kyiv, UA, pp. 43-50 [in Ukrainian].
9. Kuzmenko, E.D., Bahriy, S.M., Vdovina, O.P., Khmara, I.Ye. and Baranenko, B.T. (2007), *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovyshch*, No. 4 (25), Ivano-Frankivsk, UA, pp. 41-49 [in Ukrainian].
10. Mendeleev, D.I. (1887), *Study of aqueous solutions by specific weight*, St. Petersburg, Tsytuietsia za vydanniam: Mendeleev, D.I. (1959), *Rastvory*, Izd-vo AN SSSR, Leningrad, RU, 1165 p. [in Russian].
11. Semchuk, Ya.M. and Malyshevska, O.S. (2002), *Khimichna promyslovist Ukrainy*, No. 1, Kyiv, UA, pp. 9-12 [in Ukrainian].
12. Malkova, Y., Dolin, V. and Yakovlev, Y. (2020), *Conf. Proc.*, *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects 2020*, *May 2020*, Kyiv, UA, pp. 1-5. https://doi.org/10.3997/2214-4609.2020geo079

Received 23.10.2020

Y.O. Malkova, Postgraduate Student, Junior Research Fellow
SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: malkovayanakiev@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6215-9901
V.M. Bobkov, PhD (Chemistry), Senior Research Fellow
SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: IGNSBobkov@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-3857-5075
V.V. Dolin, DrSc (Geology), Prof.
SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vdolin@ukr.net
https://orcid.org/0000-0001-6174-2962

MODELING THE KINETICS OF SALINE MINERALS DISSOLUTION IN DOMBROVSKY QUARRY AT THE KALUSH-GOLINSKY POTASSIUM SALTS DEPOSIT

The article deals with the peculiarities of the chemical composition formation of brines in the Dombrovsky quarry, primarily due to the dissolution of potash ore minerals and host rocks in water coming from the pebble horizon and atmospheric precipitation. The solubility of the ore body minerals has been studied, and it ranges from 333 to 502 g $\cdot$ dm^{-3}. The boundary conditions for the formation of a saturated salt solution were determined. The estimated concentration of saturated potash ore solution under normal conditions is 426 g $\cdot$ dm^{-3}. The mechanism of dissolution is considered from the standpoint of D.I. Mendeleev's chemical theory of solutions. The temporary dynamics of minerals dissolution of the ore body is studied experimentally. The parameters of kinetic-diffusion process are calculated. The rate of the dissolution process, which occurs in the kinetic region, significantly exceeds the rate of concentration diffusion of hydrated ions: from 5 to 400 times depending on the mineral composition of salts. Theoretically from the point of view of multistage process kinetics and experimentally in laboratory conditions it is proved that the process that determines the formation of the chemical composition of brines (the slowest stage) is the concentration diffusion of hydrated ions Na^+, K^+, Cl^-. They enter the liquid phase due to the minerals dissolution of the ore body and host rocks of soil and sides of the quarry, in the direction of overcoming the concentration difference - from the lower layers of the brine to its surface. This conclusion is confirmed by the ratio of weight coefficients a_1 and a_2. The contribution of the process of the main minerals dissolution of the ore body to the chemical composition formation of the solution is significantly less than the concentration diffusion process.

Keywords: Dombrovsky quarry, brine chemical composition, mineralization, dissolution, concentration diffusion.