

**ВЛИЯНИЕ ОТВАЛОВ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ПОРОД
НА КАЧЕСТВО ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

А. И. Вишняк

НПФ «Мониторинг месторождений полезных ископаемых», г. Екатеринбург

Рассмотрены негативные последствия окисления дисперсного пирита в осадочных горных породах при их извлечении на поверхность земли. Приведена кинетическая геохимическая модель окисления пирита в условиях прямого контакта пород с атмосферой. Дана оценка площади поверхности дисперсного пирита как основного параметра, влияющего на интенсивность окисления. Определена степень окисления пирита во время контакта породы с атмосферой в течение 6 месяцев, расчеты подтверждены натурными данными при опробовании внутреннего отвала Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин. По опыту эксплуатации Понднейского водозабора определена степень влияния отвалов суглинистых пород на качество подземных вод. Сделан вывод о необратимости изменения качества подземных вод в результате складирования отвалов.

ВВЕДЕНИЕ

По данным многочисленных исследований сульфидная минерализация, в той или иной концентрации, присутствует во всех типах осадочных горных пород (Ронов, Магдисов, 1970; Ярошевский, 1990). Изначально сульфиды содержатся во всех горных породах морского происхождения. Они есть и в континентальных отложениях, содержащих органику, и попадавших в область морской трансгрессии. Сульфиды образуются в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий, разлагающих органические вещества и сульфаты.

Наиболее распространены в осадочных породах сульфиды железа — пирит, реже марказит. По данным А. А. Ярошевского среднее весовое содержание пирита (в пересчете на серу) в осадочных породах составляет: пески и песчаники — 0.18%; глины и глинистые сланцы 0.35 %; карбонатные породы — 0.12 %; кремнистые породы — 0.14 %.

Пирит неустойчив в условиях зоны аэрации, поэтому породы в приповерхностной зоне потеряли дисперсный пирит. Пирит сохранился на некоторой глубине ниже уровня подземных вод. Окисление пирита начинается после осушения этих пород. Кларковых концентраций пирита в горных породах в большинстве случаев оказывается достаточно для коренного изменения геохимической обстановки в случае их осушения.

Окисление дисперсного пирита осадочных горных пород может приводить к загрязнению подземных и поверхностных вод. Можно выделить две категории техногенного воздействия на геологическую среду, которые провоцируют окисление пирита:

- 1) снижение уровня подземных вод в результате водоотбора или водопонижения;
- 2) выемка горных пород и их складирование на поверхности земли в ходе горных или строительных работ.

Первая категория техногенного воздействия проявилась на некоторых питьевых водозаборах Среднего Урала (Лехов, Шваров, 1997, 2002; Фельдман, Вишняк, Рыбникова, 2001, 2002). В процессе длительной эксплуатации водозаборов (более 30 лет) происходит постепенное увеличение концентрации сульфатов, минерализации и жесткости. Это связано со снижением уровня подземных вод и окислением дисперсного пирита в образовавшейся зоне аэрации.

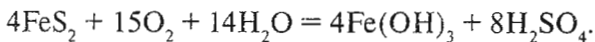
Особенно серьезные последствия связаны с масштабными горными работами, захватывающими значительные площади. Ярким примером является отработка огнеупорных глин Троицко-Байновском месторождении Свердловской области, когда значительные объемы вскрышных и некондиционных пород оказываются в отвалах. Запасы подземных вод оценены как попутное полезное ископаемое и с 1971 года используются для питьевого водоснабжения г. Богданович. Рост площади внутренних отвалов привел к ухудшению качества отбираемой

воды и вынужденному отказу от использования части эксплуатационных скважин для питьевого водоснабжения.

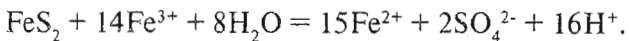
В данной статье основное внимание уделено проблемам, связанным со складированием пиритсодержащих песчано-глинистых пород в пределах площадей месторождений питьевых подземных вод.

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНОСТИ

В общем, процесс окисления пирита описывается реакцией (Cravotta, 1998)



Еще одним механизмом окисления пирита является его реакция с Fe^{3+}



Следует отметить, что кислая среда весьма редко формируется при окислении песчано-глинистых отложений. Содержание пирита в песчано-глинистых отложениях колеблется обычно от 30 до 300 моль/м³ породы. Для нейтрализации всей кислоты, которая может образоваться в 1 м³ зоны окисления, необходимо 60–600 моль кальцита. Кальцит и доломит в песчано-глинистых отложениях имеют широкое распространение. Чаще всего они представлены карбонатным цементом. Обычные концентрации карбонатов в песчано-глинистых отложениях, как правило, способны полностью нейтрализовать кислоту, образующуюся в результате окисления пирита.

Основными подвижными продуктами реакции окисления пирита являются ионы SO_4^{2-} , H^+ , Fe^{2+} . В результате нейтрализации кислотности и выпадения в осадок гидроокислов железа ионы водорода, железа и тяжелых металлов интенсивно выводятся из раствора. Таким образом, подземные воды под зоной окисления загрязняются преимущественно сульфат ионом, а увеличение концентрации кальция и магния обуславливает рост жесткости. Рост концентрации кальция в процессе нейтрализации кислотности может привести в конечном итоге к пересыщению раствора по гипсу и его выпадению. Растворимость гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в чистой воде при атмосферном давлении и температуре 10 °C составляет около 16 моль/м³.

Условия окисления пирита в кислой и нейтральной среде отличаются принципиально, поскольку в нейтральной среде на поверхности

пирита образуется ингибирующая пленка. Нейтральная среда наиболее вероятна при окислении песчано-глинистых пород с обычными концентрациями пирита, поэтому кинетика окисления пирита в условиях нейтральной среды в данной статье рассмотрена более подробно.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА В УСЛОВИЯХ НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЫ

В нейтральной среде пирит окисляется исключительно кислородом, поскольку концентрация трехвалентного железа ничтожно мала в результате выпадения гидроокиси в осадок. Эксперименты продолжительностью около 13 месяцев (Nicholson, Gilham, Reardon, 1990) показали сильное уменьшение скорости окисления пирита со временем, связанное с образованием на его поверхности ингибирующей пленки представленной в основном лепидокрокитом ($\gamma\text{-FeOOH}$). В результате спустя несколько суток интенсивность окисления пирита лимитируется только диффузионным переносом через пленку и практически не зависит от скорости реакции на поверхности пирита. Молярная плотность образующегося лепидокрокита ($p = 4,6 \cdot 10^4$ моль/м³) почти такая же, как у пирита ($p = 4,2 \cdot 10^4$ моль/м³). При псевдоморфном замещении пирита лепидокрокитом толщина пленки приблизительно может считаться равной толщине слоя окисленного пирита. Диффузионный перенос кислорода к поверхности пирита через ингибирующую пленку описывается законом Фика. Коэффициент диффузии кислорода через пленку (D) оценен на уровне $2,6 \cdot 10^{-11}$ м²/сут (Nicholson, Gilham, Reardon, 1990). Указанное выше значение D рассчитывалось для эквивалентных концентраций кислорода в воздушной фазе, в пересчете на растворенный кислород $D = 9,3 \cdot 10^{-10}$ м²/сут (на 6 порядков ниже коэффициента диффузии кислорода в воде).

В начальный период, когда толщина пленки намного меньше радиуса зерна пирита, поток кислорода через пленку может рассматриваться как линейный. Окисление пирита в таких условиях следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dL}{dt} = \frac{J}{Fp}; \\ J = 4/15 \cdot DF \frac{C - C_n}{L}, \end{cases}$$

где J — интенсивность окисления пирита (моль/сут), F — площадь поверхности пирита

(м²), C_n — концентрация растворенного кислорода в пленке вблизи поверхности пирита (может приниматься равной нулю), C — концентрация кислорода в окружающем растворе (моль/м³), L — толщина ингибирующей пленки (м), $4/15$ — стехиометрическое соотношение между кислородом и пиритом в реакции окисления. Молярная плотность пирита.

Решение данной системы уравнений при начальном условии $L(0)=0$ имеет вид

$$J = F \sqrt{\frac{2pDC}{15t}}, L = \sqrt{\frac{8DCt}{15p}}, M = F \sqrt{\frac{8pDCt}{15}}, \quad (1)$$

где M — количество окислившегося пирита (моль).

ОЦЕНКА ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО ПИРИТА В ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ

Интенсивность окисления пирита прямо пропорциональна площади его поверхности, поэтому оценка площади поверхности дисперсного пирита в осадочных горных породах имеет большое значение.

Для оценки площади поверхности частиц пирита в песчаных отложениях могут использоваться опубликованные данные по экспериментальному окислению песчаных отложений Нидерландов (Hartog, Griffioen, 2002). Авторы приводят информацию об исходном содержании пирита в песках, о количестве сульфат иона, образовавшегося в течение 54 суток и конечном значении pH. В условиях нейтральной среды,

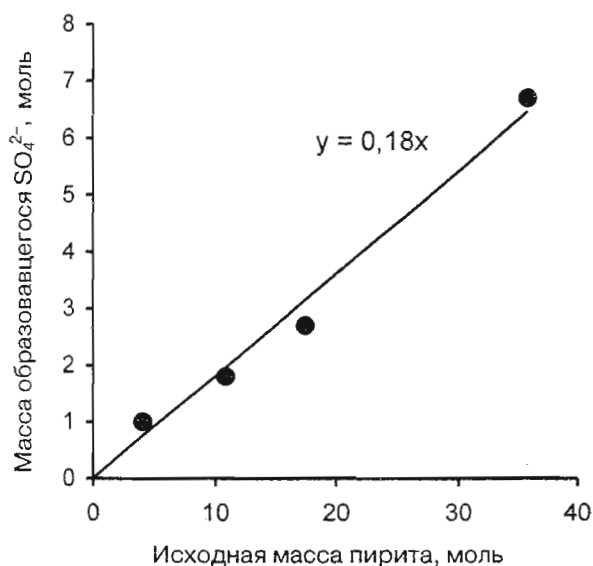


Рис. 1. Зависимость массы сульфат иона от исходной массы пирита при окислении песков в течение 54 суток (по данным Hartog, Griffioen, 2002)

когда образуется ингибирующая пленка, масса окислившегося пирита (M) может вычисляться по выражению (1), а масса образовавшегося сульфат-иона (M_{SO_4}) согласно стехиометрии реакции окисления:

$$M_{SO_4} = 2M = 2F \sqrt{\frac{8pDCt}{15}}$$

При $t = 54$ сут теоретически $M_{SO_4} = 0,033F$.

Судя по результатам эксперимента, в пробах с нейтральным значением pH соотношение между массой образовавшегося сульфат-иона и исходной массой пирита в среднем составляет 0,18 (рис. 1). Таким образом, каждый моль дисперсного пирита должен иметь площадь поверхности 5,4 м², при этом средневзвешенный размер зерен пирита должен составлять около 27 мкм.

Аналогичные результаты были получены при изучении дисперсного пирита суглинистых пород, отобранных на Троицко-Байновском месторождении огнеупорных глин (Средний Урал). Для изучения распределения зерен пирита по классам различной крупности выполнялся минералогический полуколичественный анализ. Размер зерен пирита изменяется в весьма широких пределах в зависимости от его генезиса. Первичный пирит, образовавшийся при бактериальной редукции морского сульфата, наблюдается преимущественно в виде тонкозернистой вкрапленности (5—20 мкм). Переотложенный пирит характеризуется крупнозернистой вкрапленностью с размером зерен 100—200 мкм. Псевдоморфозы пирита по органическим остаткам или сростки с другими минералами могут иметь размеры около 1000 мкм и более. Для определения общей площади поверхности пирита в породе производилось суммирование площадей частиц всех фракций. Обработка результатов показала, что каждый моль дисперсного пирита должен иметь площадь поверхности порядка 9 м² (рис. 2), а средневзвешенный размер зерна составляет 16 мкм (при разбросе по разным пробам от 9 до 92 мкм). Для сравнения в высокосернистых углях основная масса зерен пирита обычно заключена в диапазоне размеров от 40 до 70 мкм (Чантурия, Башлыкова, 1998).

ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА ПРИ КОНТАКТЕ ПОРОД С АТМОСФЕРОЙ

Процесс выемки транспортировки и складирования горных пород занимает определен-

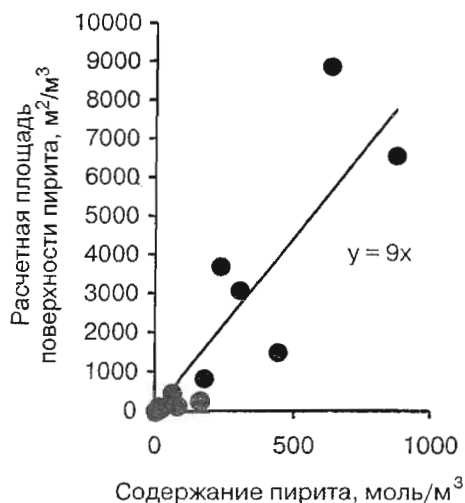


Рис. 2. Зависимость площади поверхности пирита от его массы в суглинистых породах Троицко-Байновского месторождения

ный промежуток времени (это могут быть месяцы или даже годы). В течение всего этого периода порода имеет прямой контакт с атмосферным воздухом. После отсыпки или складирования порода может оказаться под уровнем грунтовых вод либо на глубине более 10–15 м. В результате приток кислорода к зернам пирита практически прекращается, и горная порода перестает окисляться. Тем не менее, геохимические изменения, произошедшие с породой, еще долгое время могут оказывать влияние на химический состав подземных вод.

Интенсивность окисления дисперсного пирита песчано-глинистых пород при прямом контакте с атмосферой лимитируется преимущественно диффузией через ингибирующую пленку, образующуюся на поверхности зерен пирита. Можно полагать, что изначально ингибирующая пленка на зернах пирита отсутствует. В течение относительно короткого периода контакта с атмосферой интенсивность окисления может описываться уравнениями (1). На рисунке 3 приводятся результаты расчета доли окисленного пирита на разные моменты времени при характерных размерах зерна ($d = 20, 30$ и 60 мкм). Удельная площадь поверхности пирита при таких размерах зерна составляет соответственно $7,2 \text{ м}^2/\text{моль}$, $4,8 \text{ м}^2/\text{моль}$ и $2,4 \text{ м}^2/\text{моль}$. Расчеты показывают, что за полгода контакта с атмосферой в породе может окислиться от 8 до 25 % пирита, причем около половины этого количества окисляется уже в течение первого месяца контакта.

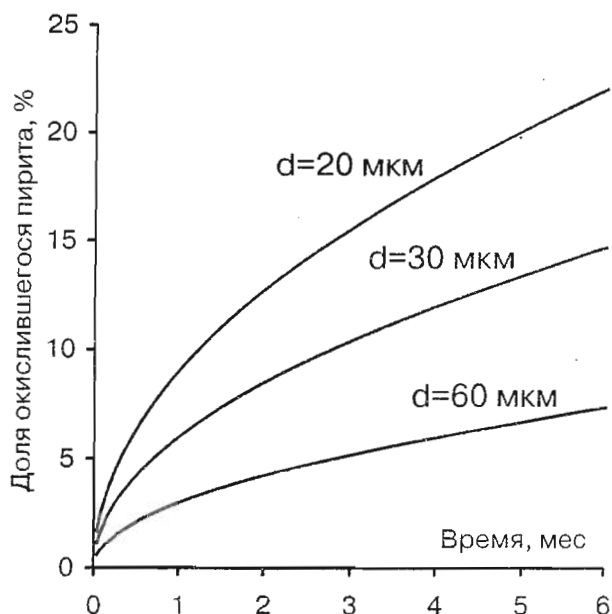


Рис. 3. Расчетное количество окислившегося пирита при различных размерах зерен

Интенсивность окисления дисперсного пирита глинистых пород оценивалась и в природных условиях. Для этого было выполнено изучение внутреннего отвала вскрышных пород, расположенного в пределах Полдневской залежи Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Средний Урал).

Полдневская залежь обрабатывается карьером, при этом практикуется внутреннее отвалообразование. По мере смещения горных работ в юго-западном направлении северо-восточная часть карьера засыпается вскрышными и некондиционными породами (рекультивируется). Площадь действующего карьера практически не меняется, зато рекультивированные площади увеличиваются из года в год. В теле рекультивированного карьера, отсыпанного 25 лет назад, была пробурена скважина с поинтервальным отбором керна. КERN был представлен в основном пластичными суглинками, супесями, глинами и имел консистенцию, визуальную и осязательно напоминающую пластилин. В ходе лабораторных работ определены содержания в породах сульфидной и сульфатной серы, выполнены водные вытяжки.

Выполненные исследования показали, что в теле внутреннего отвала (скв. бтн) повсеместно (как выше, так и ниже уровня грунтовых вод) залегают загипсованные породы. В естественных условиях залегания данные породы гипс не содержат. Гипс образовался в результате окисле-

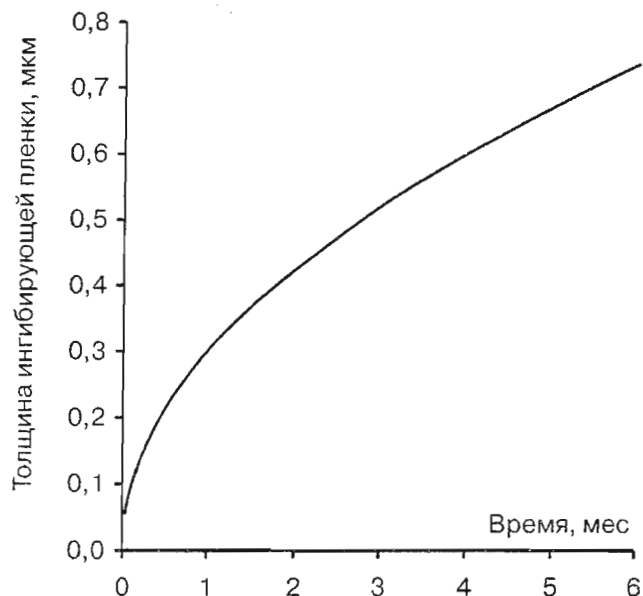


Рис. 4. Расчетная толщина ингибирующей пленки на поверхности пирита

ния дисперсного пирита во время контакта пород с атмосферой (в ходе извлечения, перемещения и складирования пород). Интенсивность окисления была столь высока, что при нейтрализации кислоты карбонатной составляющей пород началось осаждение гипса. Загипсованность пород тела внутреннего отвала подтверждается и результатами гидрохимического опробования. Из скважины бтн по специальной методике была отобрана пробы воды. Химический анализ воды из скважины бтн показывает, что она характеризуется состоянием насыщения по гипсу (концентрация SO_4^{2-} составляет 1370 мг/л).

Результаты химических анализов пород тела отвала (рис. 5) показывают, что за время их контакта атмосферой окислилось 27 % пирита (в среднем для 35-метровой толщи) при разбросе по отдельным пробам от 9 до 55 %. Это хорошо согласуется с расчетными значениями.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ПОРОД НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Окисленные породы при промывке инфильтрационным потоком дают воду равновесную с гипсом. Эта вода обладает высокой сульфатной агрессивностью по отношению к бетону, что усложняет строительство на окисленных грунтах. Кроме того, эта вода не пригодна для питья, так как имеет очень высокую жесткость и мине-

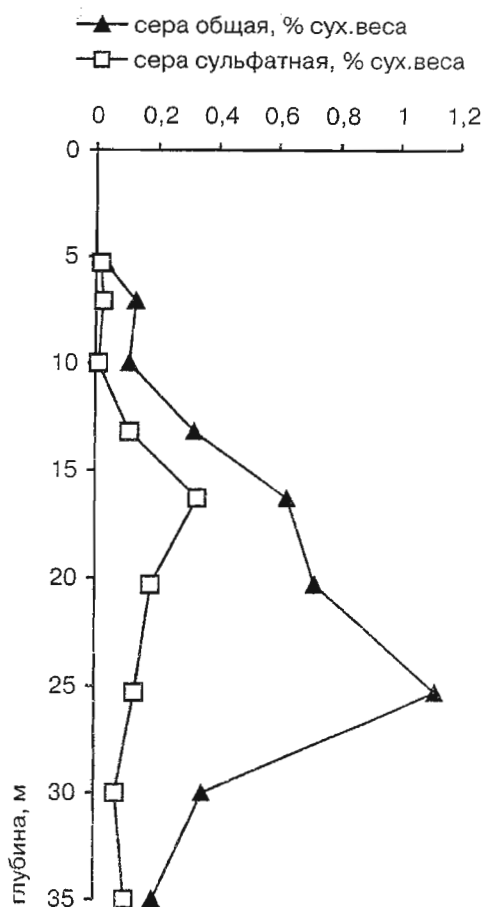


Рис. 5. Содержание серы в породах внутреннего отвала

рализацию. Складирование окисленных песчано-глинистых грунтов в пределах месторождений питьевых подземных вод негативно влияет на качество отбираемой воды.

В качестве примера можно привести Полдневское месторождение подземных вод (запасы подземных вод Полдневского месторождения утверждены как попутное полезное ископаемое). За время совместной эксплуатации Полдневского водозабора и карьерного дренажа состав воды стал сульфатно-гидрокарбонатным (был гидрокарбонатным), минерализация возросла от 0,5—0,6 г/л до 0,9 г/л и более. Наиболее существенные изменения касаются содержания сульфат-иона (рост от первых мг/л до 70—220 мг/л), общей жесткости (от 6—6,5 до 8—11 мг-экв/л). Согласно результатам режимных наблюдений из четырех скважин Полдневского водозабора (13э, 14э, 15э, 15э'), дающих в сумме воды около 12 тыс. м³/сут, наиболее тяжелое положение сложилось на скважине 13э. Эта скважина принимает на себя загрязнение с территории техногенных ландшафтов, защищая от

него остальные скважины водозабора (рис. 6). В 2002 году скважину 13э из-за плохого качества воды пришлось перевести в разряд защитных водопонижительных скважин, значительно сократив добычу питьевых вод (сейчас скважина 13э работает на сброс).

Площадь Полдневского месторождения подземных вод составляет 50 км². Суммарная площадь карьеров и отвалов в пределах Полдневского месторождения к настоящему времени достигла 2,5 км². При равновесной концентрации сульфат-иона 1,4 г/л и оцененной величине инфильтрационного питания 0,0003 м/сут вынос сульфатов с территории техногенных ландшафтов достигает 1 т/сутки. Все скважины Полдневского водозабора и карьерного дренажа дают суммарный массовый вынос сульфатов в количестве около 1,5 т/сутки. Таким образом, несмотря на то, что техногенные ландшафты занимают всего 5 % площади месторождения, они несут основную ответственность за ухудшение качества добываемой воды.

По данным водных вытяжек (по скважине бтн) среднее содержание гипса составляет 4,2 кг на кубометр породы, а вся вскрытая толща со-

держит 147 кг гипса (в расчете на 1 м² площади отвала). Для промывки отвала от гипса потоком инфильтрационных вод потребуется 670 лет (при растворимости гипса 2 г/л и величине инфильтрации 0,0003 м/сут). Таким образом, изменение гидрохимической обстановки на площади внутренних и внешних отвалов можно считать необратимым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Дисперсный пирит широко распространен в песчано-глинистых отложениях, потому они не могут рассматриваться как химически инертные. Осушение данных пород, связанное с водоотбором, горными и строительными работами, приводит к окислению пирита. В результате происходит загрязнение подземных и поверхностных вод продуктами окисления и увеличение агрессивности грунтов к подземным сооружениям.

2. Благодаря наличию карбонатной составляющей, окисление пирита в песчано-глинистых породах обычно протекает в условиях нейтральной среды. Интенсивность окисления при прямом контакте с атмосферой лимитируется

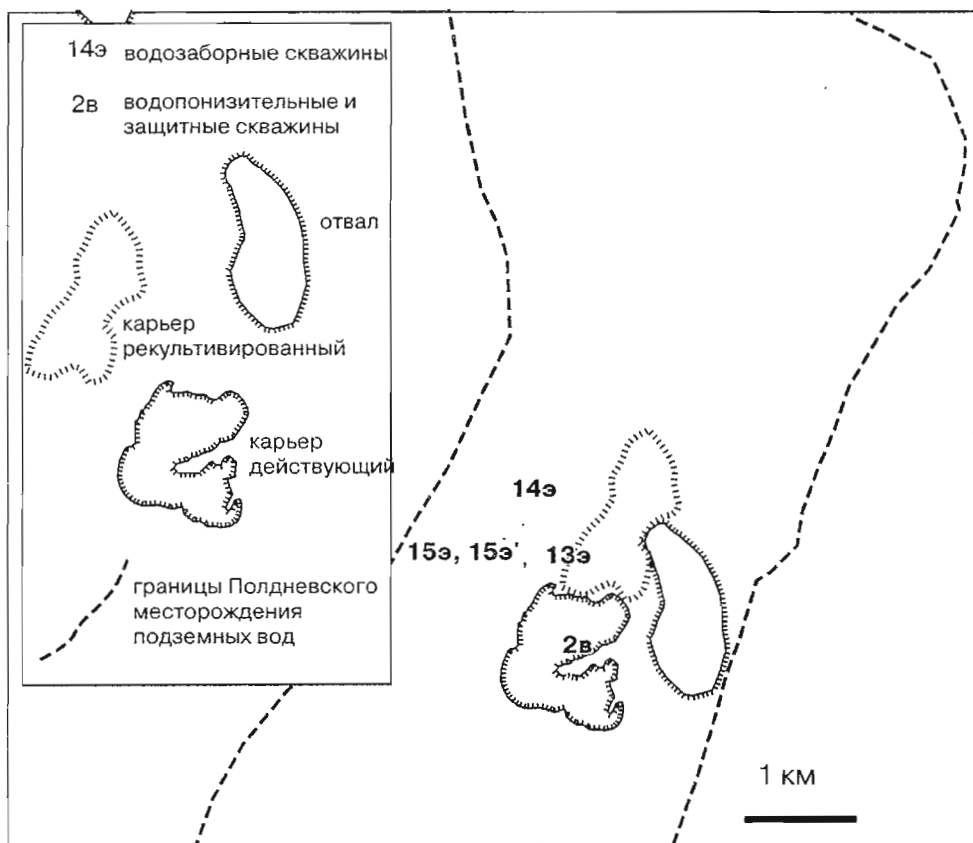


Рис. 6. Схема Полдневского месторождения подземных вод

диффузией кислорода через ингибирующую пленку, образующуюся на поверхности пирита при околонейтральных значениях рН. Основным параметром, определяющим интенсивность окисления, в таких условиях является площадь поверхности пирита.

3. В течение нескольких месяцев прямого контакта с атмосферой песчано-глинистые породы, содержащие дисперсный пирит, накапливают значительное количество новообразованного гипса. Благодаря этому изменение геохимической обстановки становится практически необратимым (состав воды уже не зависит от окисления пирита, а определяется растворением новообразованного гипса).

4. Складирование песчано-глинистых пород, содержащих дисперсный пирит, в пределах месторождений питьевых подземных вод может приводить к серьезному ухудшению качества воды на водозаборах (вплоть до полной потери водозабора).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лехов А.В., Шваров Ю.В. Рост минерализации эксплуатируемых подземных вод при наличии пирита в покровных отложениях // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. — 2002, № 4, С. 316—325.
2. Ронов А.Б., Магдисов А.А. Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ // Геохимия. — 1970. — № 4. — С. 403—438.
3. Фельдман А.Л., Вишняк А.И., Рыбникова Л.С. Закономерности изменения качества подземных вод в ограниченных карбонатных структурах Среднего Урала. Сергеевские чтения. Выпуск 4 / Материалы годичной сессии Научного Совета РАН по Проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии — М.: ГЕОС, 2002. — С. 416—420.
4. Фельдман А.Л., Вишняк А.И., Рыбникова Л.С. Природно-техногенное загрязнение подземных вод при эксплуатации водозаборов и дренажей на Среднем Урале. Современные проблемы гидрогеологии и гидрогеомеханики: Сб. докл. конференции. — СПб., 2002.
5. Чантурия В.А., Башлыкова Т.В. Технологическая оценка минерального сырья с помощью автоматического анализа изображений / Горный вестник, № 1, 1998.
6. Ярошевский А.А. Кларки геосфер // Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. — М.: Недра, 1990. — С. 7—14.
7. Cravotta C. A. Effect of sewage sludge on formation of acidic ground water at a reclaimed coal mine. — Ground Water, v. 35, №. 6, 1998, P. 9—19.
8. Hartog N., Griffioen J., Van Der Weijden C. Distribution and Reactivity of O₂-Reducing Components in Sediments from a Layered Aquifer. Environ. Sci. Technol. 2002, № 36, P. 2338—2344.
9. Nicholson R. V., Gilham R. W., Reardon E. J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Rate control by oxidation coatings. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, № 54, P. 395—40.