Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XXX, 1980 г.

УДК 550.426

РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В САМООЧИЩЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СТАРООСКОЛЬСКОМ ЖЕЛЕЗОРУДНОМ РАЙОНЕ КУРСКОЙ МАГНИТНОЙ АНОМАЛИИ

Н.Н.АЛЕКСЕЕВА, Н.Г.ГОЛОВИНА

До начала эксплуатации месторождений полезных ископаемых в водоносных горизонтах существует динамическое физико-химическое равновесие между отдельными элементами многокомпонентной системы подземная вода - горные породы, которое определяется сложившимся во времени балансом водных масс. При строительстве горнодобывающих предприятий в результате осушения горных выработок, отвода и накопления рудничных и технических вод неизбежно меняется гидрохимическая обстановка в водоносных горизонтах, нередко ухудшается качество подземных вод. Изучение химического состава подземных вод вблизи возможных очагов загрязнения позволяет установить характер и интенсивность процессов, ведущих к преобразованию химического состава подземных вод.

При осушении месторождений из недр извлекаются огромные объемы воды, которые в подавляющем большинстве случаев сбрасываются в поверхностные водоемы и водотоки и, несмотря на удовлетворительное их качество, не используются для водоснабжения предприятий и населенных пунктов. Это объясняется прежде всего тем, что использование дренажных вод в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения требует специального обоснования их пригодности с точки зрения качества и химического состава. К тому же расположение бассейнов промстоков в пределах развития депрессионных воронок дренажных систем представляет дополнительную опасность загрязнения вод, возникновения условий для резкого изменения физико-химической обстановки в водоносном горизонте.

В условиях однообразного химического состава подземных вод Старооскольского железорудного района КМА требуется особенно тщательный подход к оценке возможного ухудшения качества отбираемых вод за счет влияния поверхностных, часто загрязненных вод, проникновение которых в водоносные горизонты часто фиксируется только по отдельным, характерным для каждого случая компонентам.

При химическом опробовании дренажных вод по контуру Лебединского и Южно-Лебединского карьеров КМА обнаружено, что изменение их химического состава проявляется, в основном, на локальных участках. Одним из таких участков является район расположения крупного гидротехнического сооружения – гидроотвала Береков Лог, находящегося в 0,8 км от водопонизительной системы Южно-Лебединского карьера. Площадь его составляет 8 км^2. От низовья лога гидроотвал отделен насыпной плотиной высотой несколько десятков метров и длиной несколько сотен метров. В гидроотвал сбрасывается пульпа, образующаяся при проведении вскрышных работ гидромеханизацией.

Режим химического состава подземных вод вблизи гидроотвала определяется величиной утечек в водоносный горизонт, составляющей примерно 1500 м^3/ч, химическим составом вод гидроотвала, а также физико-химическими и микробиологическими процессами в донных отложениях гидроотвала и в породах водоносного пласта.

Донные отложения гидроотвала представляют собой разрыхленные и перемешанные породы надрудной толщи: песчаные и глинистые фракции, меловую пасту. Проницаемость донных отложений по площади гидроотвала неравномерна: максимальная (10 м/сут) – в местах сброса пульпы, минимальная (10^{-4} м/сут) – на отдаленных участках.

Надрудная толща в районе гидроотвала представлена глинами юрского возраста, мощностью 5–10 м большим количеством рассеянного тонкодисперсного пирита, частично замещающего ископаемые древесные остатки, характерные для этой толщи. Выше со стратиграфическим несогласием залегают апт-неокомские разнозернистые пески, окрашенные в темный цвет гидротроиллитом и пиритом. Мощность этих песков 3 м. От вышележащих отложений пески отделены маломощными прослойками глины. На апт-неокомских отложениях залегают альб-сеноманские пески мощностью 30 м, выше – турон-коньякская мергельно-меловая толща мощностью 40 м. Водоносные горизонты песков и мелов образуют единый надъюрский водоносный комплекс. На меловых отложениях залегают четвертичные суглинки, мощностью до 5–10 м.

Водопонизительные скважины дренажной системы Южно-Лебединского карьера оборудованы на апт-неокомские и альб-сеноманские пески. Подземные воды характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом с минерализацией 0,3–0,5 г/л.

В результате отбора подземных вод дренажными системами карьера с одновременным созданием бассейнов промстоков происходит перераспределение отдельных составляющих гидродинамического баланса подземных вод. Так, после создания гидроотвала питание надъюрского водоносного комплекса на рассматриваемом участке (гидроотвал – карьер) осуществляется в значительной степени за счет инфильтрации вод из гидроотвала. Фильтрационный поток от гидроотвала к карьеру перехватывается дренажными скважинами; эта вода используется в системе гидромеханизации и затем вместе с породой вновь подается в гидроотвал. Изменение химического состава воды в процессе фильтрации ее из гидроотвала через донные отложения и породы водоносного пласта характеризуют процессы самоочищения подземных вод, изучение которых необходимо для решения вопроса о возможности использования дренажных вод для водоснабжения.

Биохимическая характеристика бактерий

Бактерии	Источник энергии		Источник органического вещества	Биохимический характер жизнедеятельности
	Донор электрона	Акцептор электрона		
Тионовые Th. thiooxidans	S^0; $S_2O_3^{2-}$	O_2	CO_2	Окисляет элементарную серу и тиосульфаты до серной кислоты
Th. denitrificans (денитрифицирующие окисляющие серу)	S^0; H_2S; $S_2O_3^{2-}$	NO_3^-, O_2	CO_2, органическое вещество	Окисляет серу и ее восстановленные формы до сульфатов, восстанавливая при этом нитраты до элементарного азота
Денитрифицирующие гетеротрофы Ps. denitrificans	Органическое вещество	NO_3^-	Органическое вещество	Способствует переходу азота из нитратов в газообразную форму
Сульфатвосстанавливающие Des. desulfuricans	Органическое вещество, H_2	SO_4^{2-}	Органическое вещество, CO_2	Восстанавливает сульфаты до сероводорода

При изучении роли окислительно-восстановительных процессов в самоочищении подземных вод этого объекта проводились гидрохимические и микробиологические исследования. Известно, что микроорганизмы играют существенную роль в окислительно-восстановительных процессах в подземных водах. Анализируя деятельность определенных групп микроорганизмов можно составить представление о направленности и характере биохимических процессов.

В работе исследовалось наличие и активность тех видов бактерий (см. таблицу), деятельность которых связана с данной гидрохимической обстановкой.

Объектами гидрохимического и микробиологического опробования были бассейн гидроотвала, дренажные воды плотины гидроотвала, водопонизительные скважины Южно-Лебединского карьера (рис.I).

Гидрохимические исследования позволили наметить три зоны, различающиеся по окислительно-восстановительным условиям, в пределах которых происходят противоположные по направленности физико-химические и микробиологические процессы, преобразующие химический состав воды. Поскольку основными загрязняющими компонентами гидроотвала являются сульфаты (250-500 мг/л) и нитраты (до 30 мг/л), остановимся более подробно на сульфатно-сульфидной и нитрогенной системах.

Появление нитратов в гидроотвале обусловлено применением при отработке полезного ископаемого взрывчатого вещества, содержащего аммиачную селитру. Повышенная концентрация сульфатов связана с процессами окисления сульфидных минералов (пирита, гидротроилита), присутствующих во вскрышных породах.

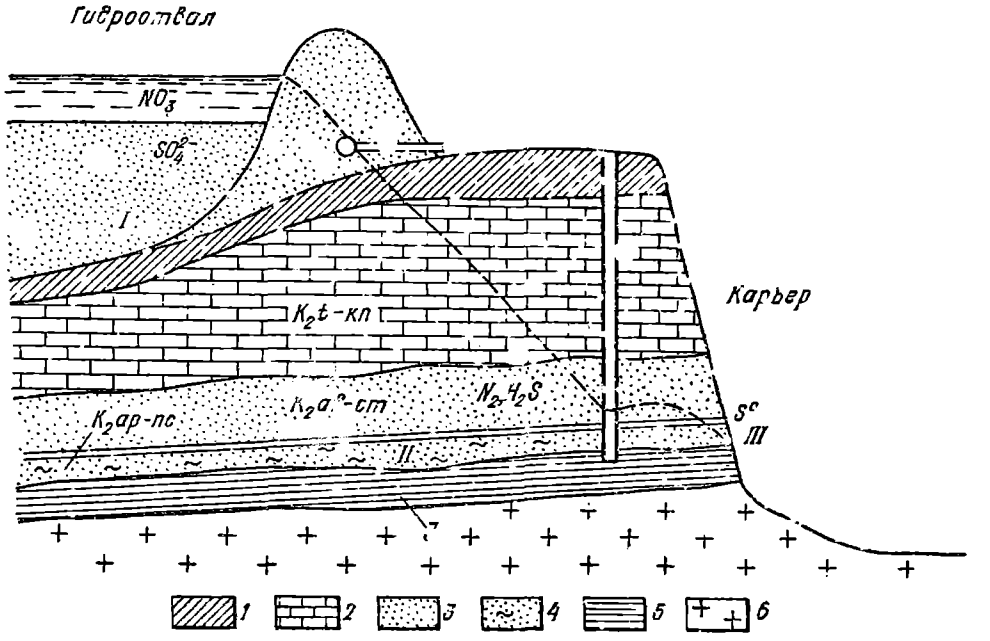


Рис.1. Схематический разрез участка гидроотвал - карьер
I-III - зоны с различной окислительно-восстановительной обстановкой; 1 - суглинок; 2 - мергельно-меловая толща; 3 - песок мелкозернистый; 4 - песок разнозернистый с включениями пиритизированной органики; 5 - глина; 6 - железистые кварциты

Зона I (гидроотвал) характеризуется окислительными условиями (Eh = = 320-350 мВ; pH = 7,5-7,8). Здесь происходит окисление сульфидных минералов кислородсодержащими водами гидромеханизации по реакции

$$FeS_2 + 8H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 16H^+ + 14\bar{e}$$

Равновесная величина окислительно-восстановительного потенциала [I] Eh = 0,354 - 0,067pH + 0,0042 lg $[Fe^{2+}]$ = -112 мВ.

Поскольку замеренная величина Eh значительно выше вычисленной, реакция идет вправо, в сторону окисления пирита, сопровождающегося увеличением в воде концентрации сульфатов, уменьшением pH и переходом железа в раствор.

В зоне гипергенеза химическое окисление сульфидных минералов, как правило, используется в качестве источника энергии тионовыми бактериями Th. thiooxidans. Жизнедеятельность этих бактерий значительно усиливает процесс окисления, способствует формированию более контрастных гидрохимических аномалий SO_4^{2-} и Fe^{2+}. При микробиологическом опробовании отмечена высокая активность Th. thiooxidans. Этот кислотолюбивый аэроб способен развиваться в присутствии сульфидных минералов в нейтральных и даже слабощелочных водах, окисляя серу по реакции

$$S^0 + H_2O + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Образование серы может происходить при химическом окислении сульфидов. Образующаяся серная кислота легко нейтрализуется за счет взаимо-

действия карбонатами (меловой пастой), присутствующими в донных отложениях гидроотвала по реакции

$$2CaCO_3 + 2SO_4^{2-} + 2H^+ = 2CaSO_4 + 2HCO_3^-$$

Эпигенетическим минералом при этом часто является гипс, тонкие пластинки которого наблюдаются в трещинках сульфидных конкреций донных отложений. Отсутствие двухвалентного железа в воде гидроотвала связано с тем, что в зоне окисления при нейтральной реакции воды оно легко гидролизуется с выделением гидрата окиси железа:

$$2Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2 + 4\bar{e}\,.$$

Таким образом, вода, поступающая из водопонизительных скважин в систему гидромеханизации и гидроотвал, претерпевает некоторые изменения: из гидрокарбонатной кальциевой становится сульфатной кальциевой, в ней увеличивается концентрация SO_4^{2-} от 100 мг/л до 250-500 мг/л, Ca^{2+} от 90 до 120 мг/л, общая минерализация повышается от 0,5 до 1,3 г/л. Отмечено также, что вода гидроотвала, фильтруясь через донные отложения, теряет значительную часть NO_3^-.

Существенную роль в этом процессе играют денитрифицирующие бактерии Th. denitrificans и денитрифицирующие гетеротрофы. Микробиологическое опробование дренажных вод плотины показало здесь высокую активность денитрифицирующих гетеротрофов. Органические вещества, присутствующие в донных отложениях, дают необходимый источник энергии и питания для жизнедеятельности этих микроорганизмов.

Процесс денитрификации, осуществляемый денитрифицирующими гетеротрофами, протекает в две стадии:

$$2NO_3^- + C_{орг} \rightarrow 2NO_2^- + CO_2\,;$$

$$2NO_2 + 2C_{орг} \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 2\bar{e}\,.$$

В лабораторных условиях были поставлены опыты по денитрификации. В качестве восстановителя NO_3^- в растворе использовался тонкоизмельченный порошок железистого кварцита с включениями пирита. Исходная концентрация NO_3^- составляла 17,2 мг/л. Порошок кварцита заливался раствором в соотношении 1:5. Затем производились определения в растворе концентраций NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+ до восстановления NO_3^-. Результаты наблюдений (рис.2) показали, что на фоне постоянной концентрации суммарного азота изменялось соотношение концентраций NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-: концентрация NO_3^- уменьшалась, концентрация NH_4^+ увеличивалась, т.е. нитраты восстанавливались до аммония через стадию образования NO_2^-, присутствие которого обнаруживалось в растворе на протяжении всего опыта. Нужно отметить, что опыт проводился не в стерильных условиях и не исключена возможность протекания процессов биохимического восстановления нитратов.

Зона II (водоносный пласт – апт-неокомские пески) характеризуется переходной окислительно-восстановительной обстановкой (Eh = 240-218 мВ, pH = 7,0). Дренажные воды карьера (водопонизительные скважины) гидрокарбонатного кальциевого состава, концентрация сульфатов (80-100 мг/л)

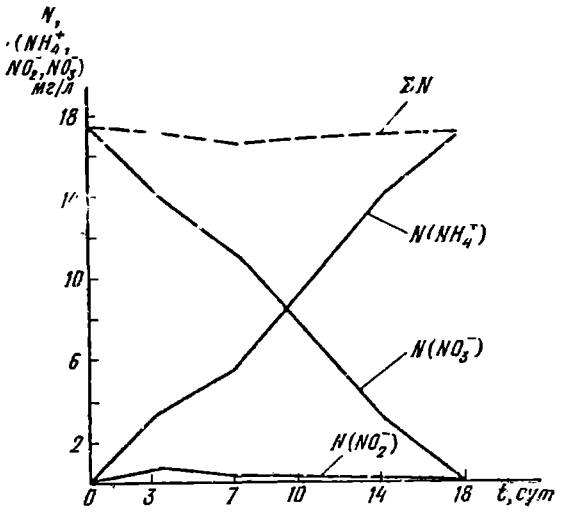


Рис.2. Изменение концентрации $N(NO_3^-)$, $N(NO_2^-)$, $N(NH_4^+)$ в пересчете на N во времени в опыте по денитрификации

значительно ниже, чем в гидроотвале, отмечается сероводород (0,5–2,0 мг/л), нитраты почти полностью восстановлены.

Таким образом, на пути фильтрации от гидроотвала по водоносному пласту к водопонизительным скважинам проходят процессы сульфатредукции и денитрификации. При фильтрации вод гидроотвала через донные отложения растворенный кислород расходуется на окисление сульфидных минералов. Воды обогащаются сульфатами. В апт-неокомских отложениях зона преобладания сульфатов сменяется зоной неизмененных сульфидов с большим количеством растительной органики. Здесь возникают условия, благоприятные для жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих анаэробных бактерий, высокая и средняя активность которых была зафиксирована при микробиологическом анализе дренажных вод карьера. Процесс сульфатредукции происходит по схеме

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2C_{орг} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- .$$

В результате формируется сероводород, который способствует понижению окислительно-восстановительного потенциала. Однако наличие относительно высоких концентраций SO_4^{2-} в подземных водах (до 100 мг/л), совместное присутствие окисленной и восстановленной серы и величина окислительно-восстановительного потенциала, существенно превышающая равновесную ($Eh = 0{,}303 - 0{,}074pH + 0{,}0074 \cdot \lg \frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} - 130$ мВ), свидетельствует о том, что система серы не является потенциалобразующей, что характерно для малых (до 2–3 мг/л) концентраций сероводорода [2]. Микробиологическое опробование зафиксировало высокую активность в дренажных водах карьера анаэробных сульфатредуцирующих и денитрифицирующих (Th. denitrificans) бактерий; с участием первых формируются небольшие концентрации сероводорода; последние восстанавливают нитраты до элементарного азота, окисляя восстановленные соединения серы (H_2S, S^0) [3]:

$$2S + 2NO_3^- + 2H_2O \rightarrow N_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- .$$

Способность денитрификаторов окислять сульфидные минералы не установлена, однако отмечена повышенная их активность в подземных водах, связанных с концентрированным сульфидным оруденением [3].

Таким образом, в апт-неокомских отложениях водоносного пласта (II зона) благодаря процессам, связанным жизнедеятельностью анаэробных микроорганизмов, происходит частичное восстановление сульфатов до сероводорода и почти полное восстановление нитратов до элементарного азота.

Зона III, характеризующаяся окислительными условиями (Eh = 300 мВ, pH = 7,2), приурочена к прибортовой части карьера, где происходит высачивание подземных вод по контакту юрских глин и водоносных нижнемеловых песков. Здесь осуществляется процесс окисления сероводорода до элементарной серы, в котором, как правило, принимают участие тионовые бактерии, ускоряющие приближение термодинамического равновесия:

$$H_2S \rightarrow S^0 + 2H^+ + 2\bar{e}$$

Проведенные исследования показали, что в процессе преобразования химического состава вод гидроотвала при их фильтрации через донные отложения и породы водоносного пласта важную роль играют биохимические процессы, происходящие при активном участии аэробных и анаэробных групп микроорганизмов. Результатом их жизнедеятельности явилось самоочищение вод от нитратов и сульфатов. Небольшие количества сероводорода окисляются биогенным или химическим путем и в общем водосборнике уже не обнаруживаются.

ЛИТЕРАТУРА

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968. 367 с.

2. Коростков А.И., Павлов А.Н. Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л., Недра, 1972. 184

3. Крамаренко Л.Е., Приэрепова И.И. Денитрифицирующие – окисляющие серу бактерии в сульфидных месторождениях и метод их выявления при поисковых работах. Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии, т. 61. Л., изд. ВСЕГЕИ, 19 , с.209-231.