

Средняя равновесная концентрация радона по измерениям в Кунгурской Ледяной пещере составляет 0,33 WL, максимальная 0,67 WL, минимальная 0,17 WL. Сравнимая полученные значения с критериями радиационной безопасности пещер запада. При значениях WL >0,3 строго регламентируется делать еженедельные замеры и вести учет накопленной дозы для всех работников [4].

**Вывод.** В соответствии с нормами радиационной безопасности применяемых в России, полученных данных измерений недостаточно для объективной оценки радиационной обстановки в Кунгурской Ледяной пещере. Концентрация радона будет изменяться от времени года и направления движения воздуха. Так же на степень облучения скажется и время нахождения работников в пещере.

Для более точной оценки эффективной дозы облучения следует продолжить радиологический мониторинг в пещере с частотой замеров активности радона не менее одного раза в месяц. Для большей достоверности определения влияния радиационной обстановки на сотрудников, производящих ту или иную деятельность внутри пещеры, выявить наиболее точное время нахождения сотрудников в Кунгурской Ледяной пещере за год.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кунгурская Ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / ГИ УрО РАН; под ред. В.Н. Дублянского; [отв. ред. А.И. Кудряшов]. – Екатеринбург, 2005. – 376 с.: ил.
2. Радиация. Дозы, эффекты, риск: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 79 с.
3. Поносов В.А., Степанов Ю.И. Экологические аспекты радиоактивности Кунгурской Ледяной пещеры // Кунгурская Ледяная пещера. 300 лет научной и туристической деятельности: материалы междунар. науч.-практ. конф. / ГИ УрО РАН [и др.]. – Кунгур, 2003. – С. 180-183.
4. Testov V., Shihov N., Kadebskaya O., Lavrova N., Pyatunin M., Khudenkikh K. Intermediate results of monitoring of radiation in Kungur Ice Cave // III International Workshop on ice caves. IWIC-III: Proceedings. – Kungur, 2008. – P. 120-121.
5. Кадебская О.И., Южанин А.С. Исследование газового состава воздуха в Кунгурской Ледяной пещере // Горное эхо. – 2009. – № 4 (38). – С. 28-34.
6. Кадебская О.И. Трушкова Н.А. Составление регламента проветривания Кунгурской Ледяной пещеры // Горное эхо. – 2009. – № 4 (38). – С. 35-41.

УДК 550.46:553.94

DOI:10.7242/echo.2019.3.4

### МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТОЙ И ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К O<sub>2</sub> И CO<sub>2</sub> АТМОСФЕРЫ

Н.Ф. ФЕТИСОВА

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** В статье представлены результаты физико-химического моделирования нейтрализации кислых шахтных вод щелочным реагентом, состоящим на 90% из кальцита. В качестве объектов исследования были рассмотрены шахтные воды разливов шахт «Им. 40 лет Октября» и «Коспашская». Изменения pH и химического состава шахтных вод определялись пошагово, при последовательном добавлении в систему определенного количества моль кальцита. На основе моделирования было определено оптимальное количество реагента для нейтрализации кислых шахтных вод при условии растворения кальцита до состояния равновесия и осаждения вторичных минеральных фаз. Моделирование нейтрализации шахтных вод проводилось по двум сценариям: для условий открытой и закрытой систем по отношению к газам CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> атмосферы.

**Ключевые слова:** моделирование, нейтрализация, определение количества реагента, парциальное давление O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.

Ликвидация шахт Кизеловского угольного бассейна и последовавшая неконтролируемая разгрузка шахтных вод на земную поверхность привела к тяжелым экологическим последствиям [2]. Предложения по улучшению экологической ситуации были разработаны учеными ПГНИУ [2,3]. В качестве реагента для нейтрализации кислых шахтных вод было предложено использовать щелочные отходы Березниковского содового завода (БСЗ). Предлагаемый к использованию отход старой карты шламонакопителя на 90% состоит из тонкодисперсного карбоната кальция (pH 9-12) [2]. Авторами методики предлагается два варианта нейтрализации кислых шахтных вод с использованием отхо-

да. Одним из вариантов является очистка шахтных вод непосредственно на разливах, путем добавления реагента в поток изливающейся шахтной воды с последующим осаждением образующегося осадка в каскаде отстойников. Другим вариантом является закачка щелочных реагентов в затопленные горные выработки через скважины [2].

Необходимое количество реагента для нейтрализации шахтных вод рассчитывалось на основании лабораторных экспериментов [2,3]. В связи с различным составом шахтных вод, наряду с опытными работами, представляется целесообразным определить необходимое количество реагента для нейтрализации кислоты на основе методов физико-химического моделирования. При выполнении расчетов следует учесть внешние факторы, которые будут влиять на процесс нейтрализации. Очевидно, что нейтрализация шахтных вод на разливах будет происходить в условиях открытой системы по отношению к газам  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  атмосферы, в то время как нейтрализация шахтных вод при закачке реагента в подземные затопленные горные выработки будет происходить в условиях системы, ограниченной по отношению к этим газам.

В данной работе на основе методов физико-химического моделирования изучается возможность применения щелочного реагента, на 90% состоящего из кальцита, для нейтрализации кислых шахтных вод. В работе в качестве объектов исследования были рассмотрены шахтные воды, изливающиеся из штольни шахты «Им. 40 лет Октября» (анализ от 26.09.17) и из шурфа 2-бис шахты «Коспашская» (анализ от 13.06.17) [1]. Моделирование процесса нейтрализации шахтных вод включало серию расчетов, имитирующих последовательное добавление в 1 литр шахтной воды определенного количества моль  $\text{CaCO}_3$ . Для шахтных вод шахты «Им. 40 лет Октября» расчеты проводились с шагом 0,25 г/л, для более загрязненных вод шахты «Коспашская» – с шагом 0,5 г/л. При необходимости, для определения более точной массы реагента, шаг сокращался до 0,01 г/л. При моделировании учитывалось, что кальцит составляет 90% веса щелочного отхода. Таким образом, в расчетный код вносилось количество моль  $\text{CaCO}_3$ , рассчитанное с учетом его 90%-го содержания в соответствующей навеске реагента. При моделировании задавалось условие растворения кальцита до состояния равновесия при осаждении основных вторичных минеральных фаз, по отношению к которым шахтные воды, при проведении предварительных расчетов, становились перенасыщенными. Моделирование нейтрализации шахтных вод проводилось по двум сценариям: для условий открытой и закрытой систем по отношению к газам  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  атмосферы. Открытость системы по отношению к газовой фазе задавалась с учетом их парциального давления в атмосфере. Следует отметить, что в любом из двух рассматриваемых сценариев система остается открытой по отношению к  $\text{CO}_2$ , поступающему в нее при растворении  $\text{CaCO}_3$ . А данной работе закрытость и открытость системы рассматривается исключительно по отношению к газам  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  воздуха. Температура шахтных вод принималась равной 7 °С. Значение Eh рассчитывалось для каждого анализа по коэффициентам активности пар  $\text{NH}_4/\text{NO}_3$ . Все расчеты были выполнены с использованием кода геохимического моделирования PHREEQC [6]. Результаты моделирования нейтрализации шахтных вод представлены на графиках (рис. 1, 2). Состав растворов, полученный при моделировании, приведен в таблицах 1 - 4. В верхней строке таблиц указан исходный состав шахтных вод.

Реакции окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  и последующие реакции осаждения являются ключевыми этапами удаления железа из шахтных вод. При воздействии атмосферного кислорода,  $\text{Fe}^{2+}$ , полученное при окислении пирита, самопроизвольно окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ , которое затем осаждается с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Гидрохимические расчеты показали, что без притока  $\text{O}_2$ , в растворе остаётся значительное количество  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 2, 4). При добавлении кальцита и увеличении pH до ~ 5-6 (в анаэробных условиях), шахтные воды становятся перенасыщенными к сидериту ( $\text{FeCO}_3$ ) и родохрозиту ( $\text{MnCO}_3$ ), в формировании которых, соответственно, принимают участие ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$ . Однако, скорость осаждения сидерита и родохозита чрезвычайно низкая и часто наблюдается, что подземные воды остаются перенасыщенными к этим минералам [5]. На графиках для условий закрытой системы изменение pH показано как с учетом осаждения карбонатов Fe и Mn, так и без их осаждения. В таблицах 2 и 4, приведены концентрации веществ, без учета осаждения сидерита и родохозита.

Для нейтрализации шахтных вод шахты «Им. 40 лет Октября» до значений pH~7 необходимо добавление 0,51 - 0,75 гр. реагента на литр раствора (рис. 1). Для нейтрализации шахтных вод данного состава в условиях открытой системы необходимо меньшее количество реагента, чем в условиях закрытой. Также на рис. 1 показаны результаты, полученные экспериментальным путем [3]. По данным лабораторных экспериментов оптимальное количество реагента для нейтрализации кислых вод из штольни

шахты «Им. 40 лет Октября» составляет 1 г/л. Следует отметить, что данные значения, получены через 2 часа после начала эксперимента. В то время как при моделировании значение pH рассчитывается при условии растворения заданного количества кальцита шахтной водой до установления равновесия, без учета времени реакции. Кроме того, в расчетах не учитываются другие минеральные примеси, присутствующие в щелочном реагенте, которые могут препятствовать растворению кальцита.

Для нейтрализации шахтных вод шахты «Коспашская» в условиях открытой системы необходимо 3,2 гр. реагента на литр раствора (рис. 2). В закрытой системе, при осаждении гидроксида железа, гидроксисульфатов алюминия и гипса, равновесие с кальцитом устанавливается при добавлении в раствор реагента в количестве 2,3 г/л, при этом величина pH устанавливается равной 6,74 и далее не растет. В данном случае, для увеличения pH шахтных вод до околонеutralных значений, меньше количество реагента требуется в условиях закрытой системы, при допущении состояния перенасыщения полученного раствора к карбонатам Fe и Mn.

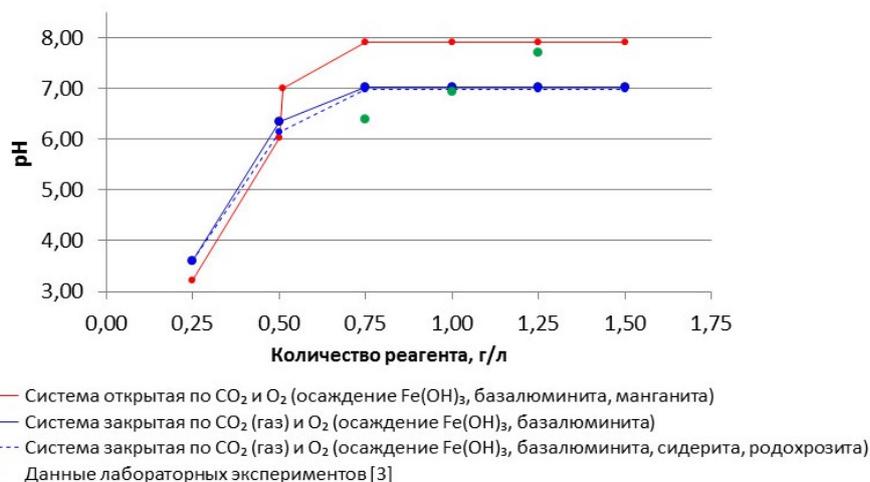


Рис. 1. Результаты моделирования нейтрализации шахтных вод шахты «Им. 40 лет Октября» (штольня шахты) щелочным реагентом БСЗ

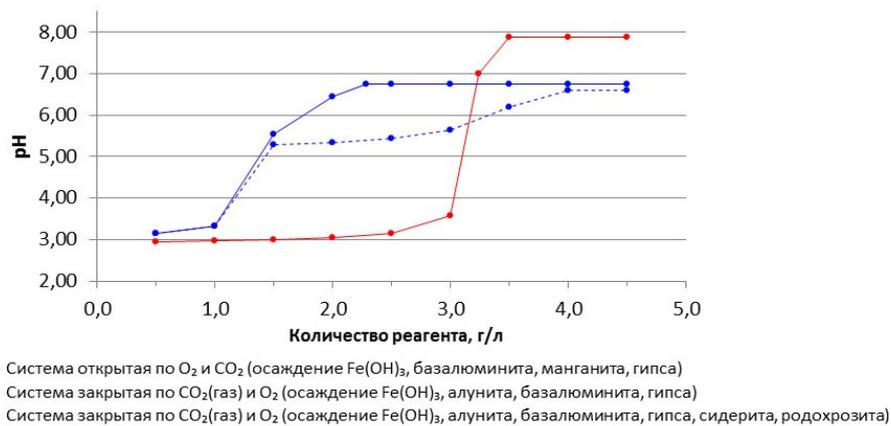


Рис. 2. Результаты моделирования нейтрализации шахтных вод шахты «Коспашская» (шурф 2-бис) щелочным реагентом БСЗ

В подземных (в т.ч. шахтных) водах обычно содержится меньше растворенного  $O_2$ , чем в поверхностных водах, поскольку он расходуется на окисление минеральных и органических соединений. С поступлением кислых шахтных вод на поверхность, содержание растворенного кислорода увеличивается и оставшееся двухвалентное железо окисляется. Скорость окисления железа зависит от pH среды. Увеличение pH на единицу приводит к увеличению скорости окисления в 100 раз [7]. Осаждение гидроксида железа сопровождается поступлением в раствор дополнительных, к уже имеющимся, протонов водорода (реакция 1).

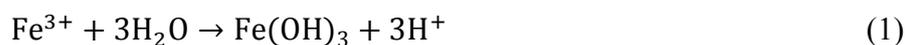


Таблица 1

Изменение химического состава шахтных вод шахты «Им. 40 лет Октября» после взаимодействия с реагентом в условиях открытой системы, мг/дм<sup>3</sup>

Реагент, г/л	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,00	2,90	0,00	680,00	46,80	12,30	20,00	120		3,20
0,25	3,22	0,00	475,69	105,43	9,78	4,62	0,00	2,63	2,62
0,50	6,04	0,57	521,99	173,02	9,68	0,00	0,00	0,00	0,00
0,51	7,00	5,21	521,46	174,31	9,68	0,00	0,00	0,00	0,00
0,75	7,91	42,42	517,24	184,63	9,69	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 2

Изменение химического состава шахтных вод шахты «Им. 40 лет Октября» после взаимодействия с реагентом в условиях закрытой системы, мг/дм<sup>3</sup>

Реагент, г/л	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,00	2,90	0,00	680,00	46,80	12,30	20,00	120		3,20
0,25	3,61	0,22	504,55	104,76	9,72	4,52	45,82	0,18	2,60
0,50	6,34	123,39	513,20	174,43	9,71	0,00	42,10	0,00	2,41
0,75	7,04	280,01	498,36	219,27	9,74	0,00	38,08	0,00	2,14

Таблица 3

Изменение химического состава шахтных вод шахты «Коспашская» после взаимодействия с реагентом в условиях открытой системы, мг/дм<sup>3</sup>

Реагент, г/л	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,00	3,50	0,00	4680,00	189,91	162,53	29,10	1357,39		12,52
0,50	2,94	0,00	2386,76	219,27	101,45	3,24	0,00	34,08	8,28
1,00	2,97	0,00	2326,43	242,58	101,76	3,26	0,00	27,36	8,30
1,50	3,00	0,00	2220,57	245,88	102,32	3,31	0,00	20,68	8,34
2,00	3,06	0,00	2113,46	249,53	102,93	3,36	0,00	13,87	8,38
2,50	3,15	0,00	2004,72	253,59	103,59	3,41	0,00	6,97	8,43
3,00	3,58	0,00	1891,94	257,99	104,29	3,47	0,00	0,34	8,47
3,24	7,00	5,55	1821,34	260,79	104,69	0,00	0,00	0,00	0,00
3,50	7,89	42,71	1801,35	263,88	104,88	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 4

Изменение химического состава шахтных вод шахты «Коспашская» после взаимодействия с реагентом в условиях закрытой системы, мг/дм<sup>3</sup>

Реагент, г/л	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,00	3,50	0,00	4680,00	189,91	162,53	29,10	1357,39		12,52
0,50	3,15	0,17	2911,54	214,52	99,05	3,04	578,11	8,72	8,12
1,00	3,33	0,49	2836,71	228,55	99,36	3,06	579,89	2,51	8,14
1,50	5,53	96,94	2672,93	235,16	100,03	0,00	562,47	0,00	7,91
2,00	6,45	483,42	2425,37	255,83	101,30	0,00	493,03	0,00	7,00
2,29	6,74	685,51	2310,77	267,68	101,89	0,00	461,26	0,00	6,52
2,50	6,74	685,51	2310,77	267,68	101,89	0,00	461,26	0,00	6,52

Следовательно, в открытой по O<sub>2</sub> системе необходимо вносить большее количество реагента для нейтрализации дополнительно кислоты, поступающей при осаждении гидроксидов железа, а также (окси)гидроксидов др. металлов (например MnO(OH) (манганит), Al(OH)<sub>3</sub> и др). С другой стороны, кислые шахтные воды насыщены углекислым газом. Растворенный в воде CO<sub>2</sub> связывается с молекулами воды, формируя угольную кислоту H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В действительности, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> представляет собой два соединения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в котором содержание CO<sub>2</sub> (при 25°C) примерно 600 раз больше [4]. При pH < 4 гидрокарбонат-ионы в воде практически отсутствуют и вся углекислота находится в виде углекислого газа. Кроме того, растворение кальцита также сопровождается поступлением в раствор H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Поэтому концентрация диоксида углерода в кислых шахтных водах выше равновесной концентрации, соответствующей его парциальному давлению в атмосфере. При понижении парциального давления диоксида углерода происходит разложение угольной кислоты на воду и диоксид углерода (реакции 2). Таким образом, излив шахтных вод на поверхность сопровождается постепенной дегазацией CO<sub>2</sub> до достижения равновесия с атмосферой, что приводит к повышению pH.



В шахтных водах шахты «Им.40 лет Октября» начальная концентрация железа на порядок ниже, чем в шахтных водах шахты «Коспашская». В случае нейтрализации кислых вод

шахты «Им.40 лет Октября», меньшее необходимое количество щелочного реагента в открытой системе, по сравнению с закрытой (0,51 и 0,75 г/л, соответственно; рис. 1), объясняется тем, что в результате процесса дегазации  $\text{CO}_2$  большее количество ионов  $\text{H}^+$  нейтрализуется при разложении угольной кислоты, чем их выделяется при осаждении гидроксидов железа. Концентрация железа в кислых водах шахты «Коспашская» очень высокая. В данном случае, количество ионов водорода, высвобождающихся при осаждении гидроксидов железа, превышает количество свободных ионов  $\text{H}^+$ , нейтрализованных при дегазации  $\text{CO}_2$ . Следовательно, для нейтрализации кислых шахтных вод шахты «Коспашская» в открытой системе требуется больше щелочного реагента, чем в закрытой (рис. 2).

Моделирование показало, что внесение карбоната кальция в шахтные воды приводит к снижению концентрации сульфатов, прежде всего за счет осаждения гипса и других сульфатных минералов. Однако, остаточное содержание сульфатов (табл. 1 - 4) в нейтрализованных водах может значительно превышать ПДК<sub>рх</sub> (100 мг/л). Таким образом, для доочистки шахтных вод от сульфатов может потребоваться проведение дополнительных мероприятий.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Геоэкологическая геоинформационная система Кизеловского угольного бассейна: офиц. сайт. – URL: <http://kub.maps.psu.ru/> (дата обращения: 15.04.2019).
2. Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения / ПГНИУ. – Пермь, 2018. – 287 с.: ил., табл., цв. ил., карты, портр.
3. Выполнение научно исследовательской работы по минимизации и ликвидации воздействия кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна на водные объекты Пермского края: отчет о НИР. Кн. 1.1 / ЕНИ ПГНИУ; Максимович Н.Г. – Пермь, 2019. – 203 с.
4. Appelo C.A.J., Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution. – 2nd edition. – Balkema; Rotterdam, 2005. – P. 179.
5. Jensen D.L., Boddum J.K., Tjell J.C., Christensen T.H. The solubility of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in anaerobic aquatic environments // Applied Geochemistry. – 2002. – V. 17, № 4. – P. 503-511.
6. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations / U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6 chap. A43. – 2013. – 497 p.
7. Stumm W. and Morgan J.J. Aquatic Chemistry. Third Edition / Wiley, New York. -1996. – 780 p.

УДК 553.982:550.84

DOI:10.7242/echo.2019.3.5

### О ПРИРОДЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ КАМСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В РАЙОНЕ ПОЛАЗНЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. БОРИСОВ, Б.А. БАЧУРИН

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Проведен анализ особенностей нефтезагрязнения прибрежной части Камского водохранилища на Полазненском месторождении. Анализ геохимических параметров нефти в наблюдательных скважинах свидетельствует об отсутствии признаков ее гипергенной трансформации, что отвергает гипотезу о формировании данного очага нефтезагрязнения за счет сброса нефти в поверхностные карстовые воронки. В качестве наиболее реальных механизмов формирования нефтяной линзы на поверхности грунтовых вод рассматриваются процессы вертикальной миграции пластовых флюидов по зонам повышенной трещиноватости осадочного чехла, что требует проведения комплекса геофизических исследований для уточнения их местоположения.

**Ключевые слова:** Усть-Полазненский участок, грунтовые воды, нефтяные линзы, геохимическая характеристика состава нефтей и аквабитумоидов, газогеохимическое зондирование.

Формирование очагов нефтяного загрязнения в приповерхностной части разреза, вплоть до образования их техногенных скоплений – явление довольно распространенное для «старых» нефтедобывающих регионов [1, 3]. Особые проблемы в идентификации очагов нефтезагрязнения возникают на нефтяных месторождениях, где их формирование может происходить не только за счет аварийных утечек из многочисленных поверхностных нефтепромысловых объектов, но и за счет глубинных источников – перетоков из продуктивной части разреза по дефектным скважинам или зонам повышенной трещиноватости осадочного чехла. Учитывая, что геологическая среда является «закрытой» от прямого наблюдения элементом природной среды, прогноз возникновения таких ситуаций и идентификация источников нефтезагрязнения во многих случаях значительно затруднена.