

Экспериментальная оценка возможного загрязнения подземных вод фенолами при затоплении шахт Ленинградского месторождения горючих сланцев

А. А. Потапов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Потапов А. А. Экспериментальная оценка возможного загрязнения подземных вод фенолами при затоплении шахт Ленинградского месторождения горючих сланцев // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2018. Т. 63. Вып. 2. С. 194–208. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2018.205>

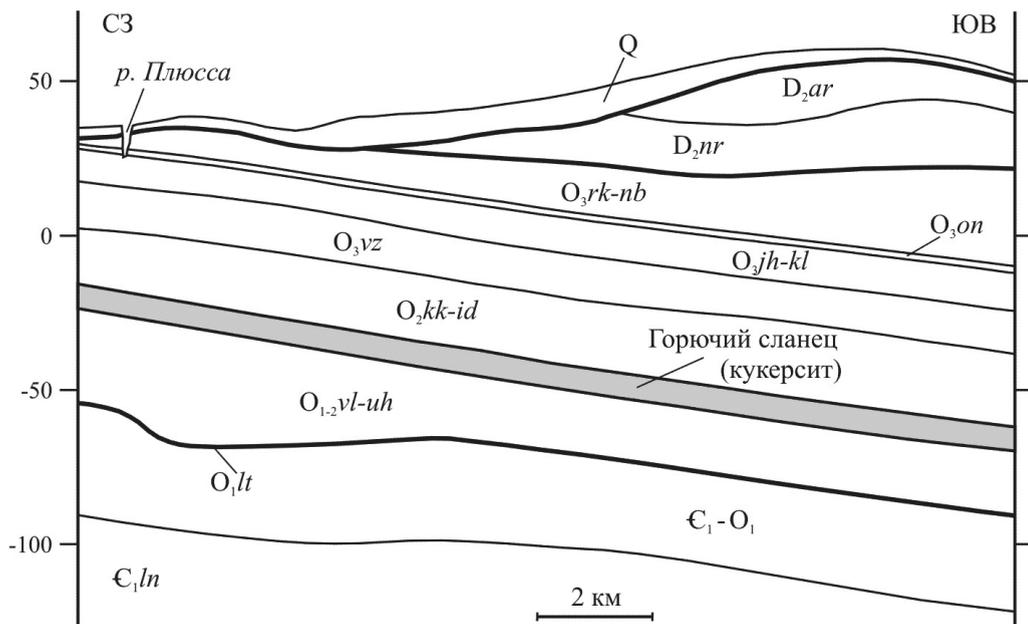
В статье представлены результаты лабораторных экспериментов по растворению (гидролизу) органического вещества горючих сланцев (керогена) Ленинградского месторождения Прибалтийского сланцевого бассейна. Цели работы — анализ изменчивости концентрации растворенных фенолов при контакте подземных вод с горючими сланцами и оценка того, какие содержания фенолов могут проявиться при затоплении (мокрой консервации) шахт указанного месторождения. Основной метод исследований — производство вытяжек водными растворами в контакте с керогеном при различных показателях рН и окислительно-восстановительного потенциала среды. В ходе экспериментов, проведенных в условиях, приближенных к условиям естественной миграции подземных вод, выявлено, что концентрации фенолов во всех растворах указанных вытяжек, контактировавших со сланцем, превысили ПДК, равную 0,001 мг/л. Таким образом, природное растворение горючего сланца подземными водами при затоплении горных выработок может быть одним из источников загрязнения подземных вод фенолами.

Ключевые слова: месторождение горючих сланцев, кукерсит, кероген, затопление шахт, подземные воды, растворение, фенолы, загрязнение.

1. Введение и постановка проблемы

Ленинградское месторождение горючих сланцев (кукерситов), расположенное на северо-западе Ленинградской области РФ, в восточной части Прибалтийского сланцевого бассейна, разрабатывалось с 1930 г. в течение периода порядка 70 лет. Суммарная площадь отработки в плане к 2000 гг. превысила 80 км².

В пределах Ленинградского месторождения горючие сланцы, приуроченные к нижней части кукерского горизонта среднего ордовика, залегают на глубине 55–110 м (см. рис.). Геологическое строение района характеризуется моноклинальным залеганием (с падением на юго-восток под углом около 15°) пород кембрия, нижнего, среднего и верхнего ордовика. С точки зрения гидрогеологического районирования Ленинградское месторождение горючих сланцев расположено на северном крыле Московского артезианского бассейна. Верхняя часть гидрогеологическо-



Схематический разрез района Ленинградского месторождения горючих сланцев

го разреза, расположенная над продуктивным кукерским горизонтом, включает в себя следующие подразделения (сверху вниз в соответствии с современной гидрогеологической стратификацией) (см. рис.):

- Q — четвертичный водоносный комплекс (преимущественно флювиогляциальные и озерно-ледниковые пески и супеси);
- D_{2ar} — арукюлацкий водоносный горизонт (песчаники);
- D_{2nr} — наровский относительно водоупорный горизонт (песчаники, глины, глинистые доломиты, мергели);
- O_{3rk-nb} — раквереско-набалаский водоносный горизонт (известняки, в кровле — глины и аргиллиты), входящий в состав ордовикского водоносного комплекса;
- O_{3on} — оандуский водоупорный горизонт (известняки, окремненные глины);
- O_{3jh-kl} — йыхвиско-кейлацкий водоносный горизонт (известняки, доломиты);
- O_{3vz} — водоупорный горизонт вазавереской свиты (глинисто-мергельно-доломитовая пачка);
- O_{2-3kk-id} — кукерско-идавереский водоносный горизонт (известняки, доломиты), в подошве которого развита водоупорная пачка переслаивания глинистых известняков и самих горючих сланцев (продуктивного пласта — кукерсита);
- O_{1-2vl-uh} — волховско-ухакусский водоносный горизонт (известняки и доломиты, в кровле — водоупорные глинистые известняки), развит ниже пласта кукерсита и также относится к ордовикскому водоносному комплексу;

- O_1lt — лезтские (преимущественно глинистые) породы, являющиеся подстилающим водоупором для $O_{1-2}vl-uh$ и отделяющие ордовикский водоносный комплекс от залегающего ниже кембро-ордовикского водоносного горизонта;
- ϵ_1-O_1 — кембро-ордовикский водоносный горизонт (мелкозернистые песчаники разной степени цементации);
- ϵ_1ln — регионально распространенный нижнекембрийский (лонтоваский) водоупорный горизонт (синие глины) мощностью 50–100 м, развит в основании ϵ_1-O_1 .

Коренные породы пересечены несколькими системами тектонических трещин. Наиболее развиты трещины додевонского возраста, имеющие северо-восточное простирание и почти вертикально пересекающие всю карбонатную толщу ордовика. Среди них выделяются специфические трещины-жилы с раскрытием до 15 см, заполненные цементированным песчаным материалом и нередко сульфидными минералами и кальцитом. Специфическая особенность месторождения — широкое проявление карста в карбонатной толще ордовикских пород.

Развитый в пределах Прибалтийского бассейна кукерсит представляет собой массивный плитчатый глинисто-мергелистый горючий сланец, имеющий окраску от коричневатого до коричневатого-серого цвета. Его главный полезный компонент — кероген (органическое вещество). Содержание последнего на сухую массу кукерсита для Ленинградского месторождения — 35–45 %.

Кероген представляет собой сложную смесь полимерных органических молекул с преобладанием алифатических соединений. Химическая структура керогена основана на сложном трехмерном углеродном каркасе, состоящем из поликонденсированных ароматических ядер и более простых ароматических, циклиновых и алкановых структур. Кероген содержит также органические кислород- и серо-содержащие соединения. Кислород представлен преимущественно в виде эфиров, фенольных групп, гидроксильной и сложноэфирной групп, а сера находится в виде сложных соединений с обычно неустоявшимся строением. Осредненный элементный состав керогена Прибалтийского бассейна выглядит следующим образом (Зеленин и Озеров, 1983):

Элемент	Доля в составе, %
C	70–80
O	10–16
H	8–10
N	0,9–3,0
S	0,5–2,0
Cl	0,5–1,0

По результатам анализа ИК-спектров отдельных образцов кукерсита Ленинградского месторождения в работе (Назаренко и др., 2015а) получено, что характерными видами функциональных групп органической составляющей сланца являются C—C, CH_2 , CH_3 , SH (характеристика кислородных групп в указанной работе отсутствует).

Минеральная часть кукурсита представлена в основном карбонатами, силикатами и гидроокислами (с присутствием примеси фосфатов), сульфидами и сульфатами (Назаренко и др., 2015a). В минеральный состав сланцев Ленинградского месторождения, охарактеризованный по отдельным определениям в работе (Назаренко и др., 2015b), входят следующие основные минералы: кальцит — 28 %, кварц — 25 %, иллит — 17 %, микроклин — 11 % (содержание сульфатных и сульфидных минералов не представлено). Химический состав минеральной части по результатам исследования (Назаренко и др., 2014) следующий:

Соединение/элемент	Доля в составе, %
CaO	37,9
SiO ₂	30,2
Fe ₂ O ₃	10,3
Al ₂ O ₃	7,70
K ₂ O	7,10
SO ₃	4,50
TiO ₂	1,30
P ₂ O ₅	0,47
Br	0,19
MnO	0,11

Зола, образующаяся при сжигании сланцев Прибалтийского бассейна, по химическому составу преимущественно известковистая с повышенным содержанием свободного CaO.

В настоящее время начато плановое затопление всех ранее эксплуатировавшихся шахт Ленинградского месторождения подземными водами (мокрая консервация). Одна из основных экологических проблем, которые в принципе могут возникнуть по окончании этого процесса, — возможность превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) фенолов в природных водах:

- в грунтовых (в том числе в воде колодцев, используемых для частного водоснабжения);
- в подземных, содержащихся в коренных отложениях (в том числе питающих водозаборные скважины, пробуренные для централизованного водоснабжения);
- в водах, которые предположительно после затопления шахт будут изливаться на поверхность в областях разгрузки и в первую очередь — в долине р. Плюссы — генеральной дрены подземных вод в рассматриваемом районе.

Фенолы — группа органических соединений, в молекулах которых гидроксильные группы OH связаны с атомами углерода ароматического (бензольного) кольца. Фенолы представляют собой полярные соединения (диполи), где бензольное кольцо является отрицательным концом диполя, а группа OH — положительным. Растворимость фенолов в воде в целом мала, но они хорошо растворяются в органических растворителях, токсичны. Фенолы могут образовываться за счет процессов гидролиза и окисления керогена сланцев.

Перед началом мокрой консервации суммарный дебит шахтного водоотлива из всех шахт месторождения составлял порядка 4600 м³/ч. При этом химические анализы вод шахтного водоотлива, производившиеся до начала затопления шахт, периодически показывали превышение ПДК по фенолам для вод хозяйственно-питьевого назначения, составляющей 0,001 мг/л (Питьевая вода..., 2001), достигая 0,004–0,005 мг/л.

Ранее в работах (Потапов и др., 2002; Петров, 2008) было показано, что одним из источников фенольного загрязнения подземных вод в рассматриваемом районе была деятельность сланцеперерабатывающего комбината, определяющая региональный аэрогенный характер загрязнения ландшафта и вызывающая в конечном счете инфильтрационное загрязнение подземной гидросферы. В этих же работах в качестве другой вероятной причины появления летучих фенолов в составе подземных (в частности, шахтных вод) рассматривается природное растворение (гидролиз) горючих сланцев, происходящее непосредственно в подземных условиях. Для оценки масштабов этого процесса проведены рассмотренные далее лабораторные эксперименты, направленные на оценку растворимости горючих сланцев с образованием фенолов в различных природных физико-химических условиях.

Начальный этап наших исследований по данной теме пришелся еще на начало 2000-х гг., когда впервые проходило обсуждение возможности затопления (мокрой консервации) шахт Ленинградского месторождения. Эти предварительные результаты были представлены нами в уже упомянутом докладе (Потапов и др., 2002) и после этого — в работе (Кутяйкина, 2005). В настоящей статье мы провели обобщающий анализ всей совокупности экспериментов, проведенных с начала 2000-х гг. до момента, когда началось проектирование мокрой консервации шахт в 2012 г.

В современной литературе процесс растворения и деструкции горючих сланцев рассматривается обычно только в применении к различным схемам их технологической переработки в качестве уже добытого полезного ископаемого. Все эти схемы предполагают интенсивное, преимущественно термическое (вплоть до сжигания), а также парогазовое и активно окислительное воздействие на горючий сланец. Спектр таких технологий и результаты их применения можно увидеть, например, в обзорах или сборниках типа (Янин, 2003; Горючие сланцы..., 2007; Зюба и Глуценко, 2012; Обзор технологий..., 2013). К сожалению, к настоящему времени отсутствуют публикации, в которых рассматривались бы процессы растворения органического вещества горючих сланцев подземными водами в природных условиях их естественного залегания. В данной связи для Ленинградского месторождения можно упомянуть неопубликованные результаты лабораторных экспериментов по растворению фенолов, выполненных под руководством В. Н. Шемякина в 1979 г. в гидрохимической лаборатории кафедры гидрогеологии Ленинградского горного института (ныне Санкт-Петербургский горный университет). При этих исследованиях истертые образцы сланцев заливались дистиллированной водой и разбавленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия с рН от 2 до 12. В результате суточных экспериментов концентрации фенолов с исходно кислыми растворами не превысили 0,002 мг/л, а с исходно щелочными растворами — 0,004–0,009 мг/л.

2. Методика и результаты исследований

Степень растворимости органического вещества горючих сланцев с образованием фенолов изучалась на двух образцах этих пород (см. таблицу), отобранных непосредственно из одной из шахт Ленинградского месторождения до начала ее затопления:

- 1) неизменный сланец светло-коричневого цвета, являющийся основным продуктом добычи — собственно кукерсит (в таблице обозначен как сланец 1);
- 2) измененный сланец коричневато-бурого цвета, подвергшийся процессам выветривания, из зоны карстования, предположительно додевонского (в таблице обозначен как сланец 2).

Все проведенные эксперименты выполнялись по методике специализированных вытяжек. Состав исходных растворов последних варьировался в зависимости от конкретной решаемой задачи. Перед производством вытяжек все образцы горных пород сначала дробились и затем перетирались в фаянсовой ступке до получения фракции менее 0,25 мм. Соотношение твердой и жидкой фазы в большинстве случаев (за исключением специально оговоренных ниже) составляло 1 : 10. Время выстаивания вытяжек для обеспечения корректности выводов всегда выбиралось одно и то же — 7 сут (опять-таки за исключением оговоренных далее случаев). В конце каждого эксперимента определялись макрокомпонентный состав вытяжки и содержание в ней фенолов. Фенолы в жидкой фазе водных вытяжек определялись по стандартной методике (природоохранный нормативный документ ПНД Ф 14.1:2:4.177—02) в аттестованной лаборатории Регионального аналитического центра «Механобр-Аналит» (Санкт-Петербург). Анализ макрокомпонентного химического состава жидкой фазы вытяжек производился в аттестованной гидрохимической лаборатории кафедры гидрогеологии Санкт-Петербургского государственного университета по стандартным методикам потенциометрического, титриметрического и весового определения.

2.1. Эксперименты в окислительной среде

В первой серии опытов были сделаны вытяжки из проб обеих разновидностей чистого (без добавки других горных пород) сланца растворами NaOH и HCl, приготовленными на дистиллированной воде, и собственно дистиллированной водой, моделирующими контакт породы с подземными водами в относительно окислительной среде (все растворы приготовлены на открытом воздухе) при разных кислотно-щелочных условиях (опыты № 1–3, 7–10 и 13–14, см. табл.). При этом разброс исходного значения pH охватывал весь реально возможный в рассматриваемых природных условиях интервал (от 4,2 до 9,0), а потенциал E_h соответствовал окислительной среде (от 559 до 341 мВ) и закономерно, согласно уравнению Нернста, снижался при увеличении pH. Дополнительно были сделаны вытяжки с растворением обеих разновидностей сланца в дистиллированной воде, но при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 33 по массе (опыты № 6 и 12, см. табл.),

Характеристика исходного и конечного составов вытяжек из образцов горючего сланца

Номер опыта	Твердая фаза	Масса твердой фазы, г	Исходная жидкая фаза (объем, мл)	Исходное pH	Исходное Е _h , мВ	Время вытяжки, сут	Химический состав вытяжки						
							pH	Е _h , мВ	Жесткость мг-э/л	НСO ₃ мг/л	SO ₄ мг/л	Фенолы, мг/л	
<i>Серия 1. Окислительная обстановка. Сланец из кукерского горизонта без примесей других горных пород и минералов</i>													
1	Сланец 1	50	Раствор HCl (500)	4,20	559	7	7,68	420	7,05	73	240	0,014	
2		50	«	5,56	517	«	7,75	402				0,011	
3		50	Дистиллированная вода (500)	6,36	477	«	7,64	424	7,15	98	220	0,008	
4		50	«	6,36	477	18	7,74	409	7,10			0,009	
5		50	«	«	«	42	7,69	415	7,15			0,011	
6		15	«	6,50	451	7	7,64	420	4,20	61	130	0,008	
7		50	Раствор NaOH (500)	7,64	397	«	7,78	413	7,20	98	260	0,010	
8		50	«	8,98	341	«	7,85	396	7,20	98	240	0,007	
9		50	Раствор HCl (500)	«	«	«	7,94	412	4,20	98	120	0,005	
10		50	«	«	«	«	8,07	390				0,001	
11		Сланец 2	50	Дистиллированная вода (500)	6,36	477	«	7,96	410	4,00	73	100	0,003
12			15	«	«	«	«	7,96	419	2,20	42	80	0,001
13			50	Раствор NaOH (500)	«	«	«	8,06	402	4,05	73	120	0,004
14			50	«	«	«	«	8,12	383	3,95	73	110	0,002

Серия 2. Окислительная обстановка. Смесь сланца и известняка из кукерского горизонта												
15	Сланец 1 + известняк	50	Дистиллированная вода (500)	6,43	472	«	7,85	392	7,00	73	280	0,026
16		15	«	«	«	«	7,80	405	3,80	67	150	0,019
17		100	«	«	«	«	7,90	390	13,80	73	350	0,021
18	Сланец 2 + известняк	50	«	6,43	472	«	8,05	387	4,60	98	130	0,013
Серия 3. Восстановительная обстановка. Смесь сланца и сульфидных минералов из кукерского горизонта												
19	Сланец 1 + сульфидные минералы	50	Дистиллированная вода (500)	6,43	472	7	7,25	315	8,80	98	340	0,013
20		50	«	6,45	473	48	7,05	273	13,85	177	500	0,008
21	Сланец 2 + сульфидные минералы	50	«	6,43	472	7	7,42	300	8,40	110	170	0,010
21		50	«	6,45	473	48	7,27	259	9,40	158	330	0,004

а также вытяжки из неизмененного сланца с существенно большей продолжительностью — в течение 18 и 42 сут (опыты № 4 и 5, см. таблицу).

Составы вытяжек из измененного и неизмененного сланцев заметно различаются (см. таблицу). Для измененного сланца характерны меньшие значения жесткости, содержания сульфатов и фенолов, а также несколько повышенные значения рН. Различия в составе вытяжек из разных видов сланца, вероятно, возникли из-за того, что горючий сланец, находящийся в зонах карстования в течение продолжительного периода (со времени заложения карста), подвергался интенсивному выветриванию, и процессы его выщелачивания и гидролиза во многом уже завершились.

При этом результирующий состав в обеих сериях проб (с различными разновидностями сланца) существенно отличается от состава многочисленных ранее произведенных водных вытяжек из известняков и обычного состава подземных вод, развитых в карбонатных породах. Резко повышенными оказались жесткость и концентрация сульфатов. Причем, как было выявлено по отдельным пробам, содержание Са в эквивалентной форме составляет 75–80 % общей жесткости. Все это говорит о присутствии сульфата кальция (возможно, гипса) в минеральном составе сланца. На это же указывает и синхронное увеличение жесткости и концентрации сульфатов при возрастании доли твердой фазы в вытяжке. Очевидно, что содержащийся в сланце кристаллический сульфат кальция растворяется почти полностью, а раствор не достигает предела насыщения при тех соотношениях породы и воды, которые использовались в экспериментах.

Следует отметить, что различия в исходных кислотно-щелочных условиях практически не повлияли на результирующий общий состав вытяжек. Данный факт в сочетании с тем, что значение рН в вытяжках из сланца существенно меньше, чем в вытяжках из известняков и в подземных водах карбонатного разреза, свидетельствует о забуферивании раствора органическим веществом сланца. Так как в исходных растворах щелочность или кислотность задавались соответственно сильными основанием или кислотой, то буферная емкость этих растворов была мала. Поэтому свободные ионы H^+ и OH^- практически полностью связывались органическим веществом сланца (керогеном), по-видимому, представленным слабыми кислотами.

Концентрации растворившихся фенолов, вероятно, в силу тех же причин также мало изменялись в зависимости от исходного состава. Пределы их изменения составляют 0,007–0,014 мг/л для неизмененного сланца и 0,001–0,005 мг/л — для измененного. Здесь отметим, что содержание фенолов изменялось практически вне зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз в вытяжке и от рН исходного раствора. Может быть, несколько повышены концентрации в наиболее кислотной вытяжке. Однако утверждать, что так дело будет обстоять всегда, на наш взгляд, нет достаточных оснований. Таким образом, в забуференной системе горючий сланец — водный раствор наступает равновесие по отношению к фенольным соединениям, и концентрация последних, когда достигается предел растворимости, не возрастает.

В результате опытов № 4 и 5, в которых было увеличено время контакта неизмененного сланца с раствором, существенных изменений и в общем составе, и в содержании фенолов не зафиксировано, что свидетельствует о достаточно бы-

стром (менее чем за 7 сут) наступлении указанного равновесия между твердой и жидкой фазами, а также об устойчивости этого равновесия. Следовательно, если даже и происходит окисление растворившихся фенолов или какой-либо другой вид их самопроизвольной деструкции, то из горючего сланца в воду постоянно поступают их дополнительные порции в таком количестве, чтобы раствор все время находился в состоянии равновесия (насыщения) с породой, и содержание фенолов не менялось.

Для оценки влияния буферной емкости исходного раствора на растворимость сланца была проведена вторая серия вытяжек из смеси с соотношением 1 : 1 по массе сланца и известняка кукерского горизонта, отобранного в опытных скважинах (см. табл. — опыты № 15–18). Данный известняк стал, таким образом, дополнительным карбонатным материалом к упомянутому уже изначально присутствующему в минеральной части сланца кальциту. Указанный состав твердой фазы не только просто способствовал увеличению буферности системы, но и моделировал также реальные процессы растворения на контакте известняка и горючего сланца. В качестве исходного раствора в данной серии везде использовалась дистиллированная вода, что опять-таки формировало относительно окислительную среду. В опытах № 16 и 17, в которых оставалась неизменной твердая фаза — сланец, было изменено по сравнению с остальными экспериментами соотношение твердой и жидкой фаз, которое составляло соответственно 1 : 30 и 1 : 5 по массе.

В результате данной серии опытов выяснилось, что общий состав вытяжек, аналогично таковому в случаях с чистым сланцем, существенно зависит от соотношения твердой и жидкой фаз. При этом в вытяжке со стандартным соотношением (1 : 10) общий состав и рН практически полностью соответствуют значениям этих величин в вытяжках из первых серий и для измененного, и для неизмененного сланца. В экспериментах же с соотношением твердой и жидкой фаз 1 : 30 и 1 : 5 пропорционально увеличению доли твердой фазы, опять-таки аналогично опытам с чистым сланцем, растут общая жесткость и концентрация сульфатов при неизменном водородном показателе.

Концентрация фенолов в этой серии во всех случаях была повышена: до 0,026 мг/л в опытах с неизмененным сланцем и до 0,013 мг/л — в опытах с измененным. При этом роста содержания фенолов с увеличением доли твердой фазы в вытяжке также не наблюдается.

Приведенные факты свидетельствуют о следующей схеме протекания физико-химических процессов. Растворение (гидролиз) органического вещества сланца происходит до тех пор, пока не наступает нейтрализация гидрокарбонатов и карбонатов, появляющихся в воде за счет растворения известняка. Процесс идет до тех пор, пока рН не достигнет значения, равновесного с растворяющимся органическим веществом (7,6–8,0). Это же значение в рассматриваемых условиях автоматически является равновесным и для кальцита, что подтверждается физико-химическим моделированием на программном комплексе PHREEQC (Parkhurst, 1995), показывающим для проб рассматриваемой серии степень насыщения по отношению к кальциту в пределах 0,9–1,2. Данная схема протекания процесса и обеспечивает рост концентрации фенолов в растворе. Тот факт, что увеличение доли твердой фазы в вытяжке не приводит к росту концентрации фенолов (это заметно при сравнении результатов опытов № 15–17), свидетельствует о насыщении вод-

ного раствора фенолами уже при самой малой доле твердой фазы (опыт № 16). Таким образом, в природных условиях при реальном соотношении объемов породы и подземной воды, определяемом пористостью, на контакте известняков со сланцами следует ожидать концентраций фенолов, соизмеримых с теми, что были получены в опытах.

Однако указанные явления происходят на фоне растворения сульфатных кальциевых минералов из сланца. Причем, судя по росту жесткости и концентрации сульфатов пропорционально доле твердой фазы, имеет место полное растворение этих минералов. Даже при максимальной в серии доле твердой фазы (1 : 5) физико-химическое моделирование на программе PHREEQC (Parkhurst, 1995) показывает недонасыщение растворов по отношению к сульфатным кальциевым минералам: степени насыщения составляют 0,14 для ангидрита и 0,24 — для гипса. Пересчет концентрации сульфатов и кальция в воде на содержание предположительно гипса в сланце дает значение 5–7 г/кг.

2.2. Эксперименты в восстановительной среде

Степень гидролиза сланцев в восстановительной среде изучена путем создания модельных систем, близких к реальным природным условиям в зонах развития сульфидной минерализации (см. табл. — опыты № 19–22). В этой третьей серии опытов мы сделали вытяжки дистиллированной водой из смеси сланца (измененного и неизмененного) и перетертых образцов сульфидных минералов, отобранных в той же шахте Ленинградского месторождения (щетки и корки по трещинам в сланцах). Минералогический анализ использовавшейся совокупности сульфидных минералов не проводился, хотя очевидно, что преобладающим минералом в ней являлся пирит.

Время вытяжек в герметичных условиях составляло 7 (опыты № 19 и 21) и 48 сут (опыты № 20 и 22). При этом наблюдалось постепенное развитие окисления — растворения сульфидных минералов с созданием восстановительной среды в опытных системах. Значение E_h в первом случае снизилось до 300–315 мВ, а во втором случае — до 259–273 мВ по сравнению с исходным значением 472 (473) мВ и со значением E_h , характерным для всех описанных выше экспериментов в окислительных условиях: 380–420 мВ. Параллельно возрастала концентрация сульфатов и жесткость: для неизмененного сланца — вплоть до 500 мг/л и 13,85 мг-экв/л соответственно, для измененного — до 330 мг/л и 9,40 мг-экв/л соответственно. Заметим, что данные значения максимальны среди всех полученных в ходе экспериментов с тем же соотношением твердой и жидкой фаз (1 : 10). При этом такое соотношение фаз, нереальное в природе, обуславливает превышение в 2 раза ПДК для питьевых вод по жесткости и достижение ПДК по сульфатам (Питьевая вода ..., 2001).

Конечные значения pH в экспериментах хотя и были выше, чем исходные, оказались существенно ниже, чем в опытах с окислительными условиями. При этом также наблюдалось постепенное снижение pH с течением времени до 7,05–7,27. Относительно повышенные (pH = 3...5) по сравнению с pH при окислении чистых сульфидных минералов в герметичных условиях значения водородного показателя в нашем случае, вероятно, объясняются уже упомянутой создаваемой растворяющимся органическим веществом сланца забуференностью системы.

Полученные значения Eh, равные 187–240 мВ при рН = 6,9...7,0, хотя и меньше, чем определенные в некоторых пробах шахтных вод, отобранных в дренажных канавках и капежах, но приближаются к ним. Заметим, что для создания в лаборатории описанных выше восстановительных условий потребовалось более полутора месяцев. Причем интенсивность процессов окисления с течением времени заметно падала. Следовательно, в реальных природных условиях кинетика растворения органического вещества сланца при контакте подземных вод одновременно с сульфидами и со сланцем составляет как минимум несколько месяцев.

Определенные особенности изменения концентрации фенолов наблюдаются и в вытяжках с сульфидными минералами. В кратковременных вытяжках она больше, чем в вытяжках из чистого (без известняка) сланца и в вытяжках с теми же сульфидными минералами, но исследованных в долговременных опытах. Если последнее обстоятельство не является следствием погрешности экспериментов, то приходится принять, что часть растворившегося на первых стадиях фенола впоследствии выпадает из раствора. Это вполне возможно, так как при окислении — растворении сланца совместно с сульфидными минералами с течением времени увеличивается жесткость (т. е. концентрации щелочноземельных металлов кальция и магния), и, естественно, должны увеличиваться концентрации других металлов (в частности, железа). Тогда на каком-то уровне содержания этих металлов наступает предел растворимости их фенолятов¹. При дальнейшем росте концентраций щелочноземельных металлов феноляты начинают выпадать в осадок согласно закону действующих масс. Данная схема подтверждается тем известным фактом, что хорошо растворимыми солями являются только феноляты Na и K.

В любом случае содержания фенолов в опытах с сульфидными минералами либо превышают, либо соизмеримы с их концентрациями в вытяжках из чистых сланцев. Причем в экспериментах с неизменным сланцем так же, как и во всех других сериях, фенолов больше, чем в опытах с измененным сланцем.

3. Заключение

Основные выводы по всей настоящей работе в целом можно сформулировать следующим образом.

Концентрации фенолов во всех растворах вытяжек, контактирующих со сланцем, оказываются больше ПДК, составляющего 0,001 мг/л. При этом в любых условиях интенсивность растворения неизменного сланца (кукерсита), слагающего большую часть объема отработанного плата, заметно выше, чем сланца, подвергшегося выветриванию в зонах древнего карстования.

Таким образом, природное растворение — окисление горючего сланца подземными водами, наряду с техногенным загрязнением атмосферных осадков, также может являться причиной заражения подземных вод фенолами.

Причем наибольшие содержания фенолов следует ожидать, с одной стороны, на контакте сланца с известняками или при проникновении в поры сланца вод с повышенной общей щелочностью (например, подземных вод из смежных горизонтов

¹ Феноляты — продукты замещения в фенолах атома водорода гидроксильной группы металлом, например ArOH на ArONa — фенолят натрия, где Ar = C₆H₅ или другой более сложный ароматический радикал.

известняков), а с другой стороны, в зонах, где сланец контактирует с сульфидными минералами. При этом концентрации фенолов в воде на этих участках, вероятнее всего, не будут превышать первых десятков микрограмм на 1 л.

Представленные в настоящей работе материалы в дальнейшем были учтены при проектировании затопления (мокрой консервации) подземных выработок на Ленинградском месторождении горючих сланцев с оценкой возможного загрязнения подземных вод фенолами. Чтобы рассчитать формирование ореолов этого загрязнения, в дополнение к результатам описанных здесь экспериментов потребовалась также экспериментальная оценка диффузионных, емкостных и сорбционных параметров горных пород кукерского горизонта по отношению к фенолам, а также оценка времени деструкции (самопроизвольного разложения) фенолов в естественных условиях.

Литература

- Горючие сланцы — альтернативный источник топлива и сырья, фундаментальные исследования, опыт и перспективы, 2007. Изд-во СГТУ, Саратов.
- Зеленин, Н. И., Озеров, И. М., 1983. Справочник по горючим сланцам, «Недра», Москва.
- Зюба, О. А., Глушенко, О. Н., 2012. Обзор современных термических методов переработки горючих сланцев и экологические аспекты их применения. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 7 (4). URL: http://www.ngtp.ru/rub/9/52_2012.pdf (дата обращения: 15.06.2018).
- Кутяйкина, М. Н., 2005. Организация гидрогеоэкологического мониторинга при ликвидации шахт на месторождениях горючих сланцев. URL: <http://www.dissercat.com/content/organizatsiya-gidrogeoeokologicheskogo-monitoringa-pri-likvidatsii-shakht-na-mestorozhdeniyak#ixzz5EtneB7JP> (дата обращения: 08.05.2018).
- Назаренко, М. Ю., Бажин, В. Ю., Салтыкова, С. Н., Шариков, Ф. Ю., 2014. Изменение состава и свойств горючих сланцев во время термической обработки. Кокс и химия 10, 46–49.
- Назаренко, М. Ю., Кондрашева, Н. К., Салтыкова, С. Н., 2015а. Функциональный состав горючих сланцев Ленинградского месторождения и его изменения при термической обработке. Кокс и химия 9, 28–31.
- Назаренко, М. Ю., Салтыкова, С. Н., Шариков, Ф. Ю., 2015b. Исследование продуктов пиролиза горючих сланцев. Кокс и химия 4, 38–42.
- Обзор технологий добычи и использования горючих сланцев в мире, 2013. URL: http://www.info-mine.ru/files/catalog/438/file_438_eng.pdf (дата обращения: 08.05.2018).
- Петров, Н. С., 2008. Ленинградское месторождение горючих сланцев: гидрогеологические, экологические и экономические проблемы. Записки Горного института 176, 201–204.
- Питьевая вода, гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения, контроль качества, санитарные правила и нормы, СанПиН 2.1.4.1074—01, 2001. Минздрав РФ, Москва.
- Потапов, А. А., Петров, Н. С., Кутяйкина, М. Н., 2002. Полевые и лабораторные исследования по оценке фенольного загрязнения шахтных вод на Ленинградском месторождении горючих сланцев. Современные проблемы гидрогеологии и гидрогеомеханики, сборник докладов конференции 28.02–03.03.2002. Изд-во С.-Петерб. ун-та, Санкт-Петербург, 177–183.
- Янин, Е. П., 2003. Горючие сланцы и окружающая среда, экологические последствия добычи, переработки и использования. ИМГРЭ, Москва.
- Parkhurst, D. L., 1995. User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. URL: <https://pubs.usgs.gov/wri/1995/4227/report.pdf> (accessed 08.05.2018).

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2018 г.

Статья рекомендована в печать 9 апреля 2018 г.

Experimental assessment of the possible contamination of groundwater by phenols during the flooding of the mines of the Leningrad oil shale deposit

Alexandr A. Potapov

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Potapov A. A. Experimental assessment of the possible contamination of groundwater by phenols during the flooding of the mines of the Leningrad oil shale deposit. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 2018, vol. 63, issue 2, pp. 194–208. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2018.205>

The results of experimental laboratory work on the dissolution (hydrolysis) of the organic matter of combustible shales (kerogen) of the Leningrad deposit of the Baltic shale basin are presented in the article. The aim of the work was to analyze the variability of the concentration of dissolved phenols in the contact of groundwater with oil shale and to assess what phenols content may occur in the flooding (wet preservation) of the mines of the specified field. The main method of research was the production of extracts aqueous solutions in contact with kerogen in various acid-base and redox conditions. As a result of experiments carried out in conditions close to the natural situation of groundwater migration, it was found that phenol concentrations in all solutions of these extracts in contact with shale were greater than MPC = 0.001 mg/l. Thus, the natural dissolution of oil shale by underground waters during the flooding of mine workings can be a source of pollution of underground waters by phenols.

Keywords: oil shale deposit, kukersite, kerogen, mine flooding, groundwater, dissolution, phenols, pollution.

References

- Goriuchie slantsy — al'ternativnyi istochnik topliva i syr'ia, fundamental'nye issledovaniia, opyt i perspektivy [Combustible shales — an alternative source of fuel and raw materials, basic research, experience and prospects, a collection of scientific publications], 2007. Publishing house of the SSTU, Saratov. (In Russian)
- Pit'evaia voda, gigenicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'evogo vodosnabzheniia, kontrol' kachestva, sanitarnye pravila i normy [Drinking water, hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems, quality control, sanitary rules and norms], SanPiN 2.1.4.1074—01, 2001. Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow. (In Russian)
- Kutyaykina, M. N., 2005. Organizatsiia gidrogeologicheskogo monitoringa pri likvidatsii shakht na mestorozhdeniakh goriuchikh slantsev [Organization of hydro-geological monitoring in the liquidation of mines in oil shale deposits]. URL: <http://www.dissercat.com/content/organizatsiya-gidrogeologicheskogo-monitoringa-pri-likvidatsii-shakht-na-mestorozhdeniyak#ixzz5EtneB7JP> (accessed 08.05.2008) (In Russian)
- Nazarenko, M. Yu., Bazhin, V. Yu., Saltykova S. N., Sharikov, F. Yu., 2014. Izmenenie sostava i svoistv goriuchikh slantsev vo vremia termicheskoi obrabotki [Changing the composition and properties of oil shales during heat treatment]. *Koks i khimiia* [Coke and Chemistry] 10, 46–49. (In Russian)
- Nazarenko, M. Yu., Kondrasheva, N. K., Saltykova, S. N., 2015. Funktsional'nyi sostav goriuchikh slantsev Leningradskogo mestorozhdeniia i ego izmeneniia pri termicheskoi obrabotke [Functional Composition of Oil Shales of the Leningrad Field and Its Changes during Heat Treatment]. *Koks i khimiia* [Coke and Chemistry] 9, 28–31. (In Russian)

- Nazarenko, M. Yu., Saltykova, S. N., Sharikov, F. Yu., 2015. Issledovanie produktov piroliza goriuchikh slantsev [Investigation of pyrolysis products of oil shales]. Koks i khimiia [Coke and Chemistry] 4, 38–42. (In Russian)
- Parkhurst, D. L., 1995. User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Water-Resources Investigations Report 95–4227. URL: <https://pubs.usgs.gov/wri/1995/4227/report.pdf> (accessed 08.05.2018).
- Petrov, N. S., 2008. Leningradskoe mestorozhdenie goriuchikh slantsev: gidrogeologicheskie, ekologicheskie i ekonomicheskie problemy [Leningrad deposit of oil shale: hydrogeological, ecological and economic problems]. Zapiski gornogo instituta [Notes of the Mining Institute] 176, 201–204. (In Russian)
- Potapov, A. A., Petrov N. S., Kut'yaykina M. N., 2002. Polevye i laboratornye issledovaniia po otsenke fenol'nogo zagriazneniia shakhtnykh vod na Leningradskom mestorozhdenii goriuchikh slantsev [Field and laboratory studies on the assessment of phenol contamination of mine waters at the Leningrad oil shale deposit]. Sovremennye problemy gidrogeologii i gidrogeomekhaniki, sbornik dokladov konferentsii 28.02–03.03.2002 [Modern problems of hydrogeology and hydrogeomechanical, collection of conference papers 28.02–03.03.2002]. Publishing house of SpbGU, St. Petersburg, 177–183. (In Russian)
- Obzor tekhnologii dobychi i ispol'zovaniia goriuchikh slantsev v mire [Review of technologies for the production and use of oil shale in the world], 2013. Electronic edition of INFOMINE LLC, Moscow. (In Russian)
- Yanin, E. P., 2003. Goriuchie slantsy i okruzhaiushchaia sreda, ekologicheskie posledstviia dobychi, pererabotki i ispol'zovaniia [Combustible shales and the environment, ecological consequences of extraction, processing and use]. IMGRE, Moscow. (In Russian)
- Zelenin, N. I., Ozerov, I. M., 1983. Spravochnik po goriuchim slantsam [Handbook of oil shale]. Nedra, Moscow. (In Russian)
- Zyuba, O. A., Glushchenko, O. N., 2012. Obzor sovremennykh termicheskikh metodov pererabotki goriuchikh slantsev i ekologicheskie aspekty ikh primeneniia [A review of modern thermal methods for the processing of oil shales and the ecological aspects of their application]. Neftegazovaia geologiya, teoriia i praktika [Neftegazovaia geologiya, theory and practice], electronic edition of JSC VNIGRI 7 (4). (In Russian)

Author's information:

Alexandr A. Potapov — potapov@dhspsb.ru