ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНАХ ЛИКВИДИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ШАХТ ПРИМОРЬЯ

Тарасенко И.А., Зиньков А.В.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: tarasenko_irina@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод, формирующихся в районах ликвидированных угольных шахт Приморья. Показано, что в результате затопления горных выработок в природно-техногенных гидрогеологических структурах последовательно продуцируются водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Mg} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$ ряду изменения состава. Наблюдаемое распространение $\delta^{34}\text{S-sulfate}$ и $\delta^{18}\text{O-sulfate}$ в шахтных водах и изменчивость серы не связана с морским источником, а поступает в результате аэробного и анаэробного окисления пирита, содержащегося в угле. Обогащение вод ^{34}S свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных концентраций серы. Исследованные воды по изотопному составу δD и $\delta^{18}\text{O}$ достаточно легкие в сравнении с морскими и не испытывают влияния океанической воды. Они имеют инфильтрационную природу, являющуюся следствием современного инфильтрационного водообмена. Установлена корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Величину сдвига $\delta^{18}\text{O}$ и δD можно использовать для оценки степени взаимодействия системы вода-порода.

1. ВВЕДЕНИЕ

В результате затопления угольных шахт сформировались природно-техногенные гидрогеологические структуры, нижняя граница которых определяется подошвой отработанного угольного пласта, а верхняя – высотой зоны водопроводящих трещин над выработанным пространством. В недрах этих структур произошло существенное изменение условий циркуляции подземных вод, сформировался техногенный водоносный комплекс со значительными отклонениями (от природного комплекса) в скоростном (фильтрационном) и напорном (уровневом) аспектах. Взаимодействие воды с горной породой в 200–800 метровой толще обводненных пород привело к растворению, преобразованию, миграции и концентрированию вещества породообразующих минералов, изменению состава подземных и, как следствие, поверхностных вод.

Особенности химического состава подземных вод в сформировавшихся природно-техногенных структурах, формы миграции макро-, микроэлементов и ассоциации равновесных вторичных минералов стабильные в условиях той или иной гидрогеохимической среды, определяются многими факторами от состава пород надугольной и угольной толщ до значений парциального давления CO_2 и O_2 в системе «вода–порода».

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе рассмотрены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод, формирующихся в районах ликвидированных угольных шахт Приморья. Изотоп-

ный анализ серы, кислорода и водорода выполнен в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН.

Пробоподготовка для выполнения изотопного анализа серы проведена с использованием элементного анализатора FlashEA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфата в SO_2 . Измерение изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ выполнено относительно лабораторного стандартного газа SO_2 , калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127 на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Germany) в режиме непрерывного потока гелия. Результаты измерений были представлены в общепринятой форме: $\delta^{34}\text{S} = (\text{R}_{\text{образец}}/\text{R}_{\text{стандарт}} - 1)$ и выражены в (‰), где $\text{R}_{\text{образец}}$ и $\text{R}_{\text{стандарт}}$ – отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в образце и стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов $\delta^{34}\text{S}$ составляла $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ) для стандартов ($n=10$) и образцов. Результаты измерений $\delta^{34}\text{S}$ даны в отношении к международному стандарту VCDT.

Подготовка проб для изотопного анализа кислорода и водорода проведена по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для получения CO и H_2 в результате реакции воды с углеродом при температуре 1450°C в восстановительных условиях и последующего хроматографического разделения продуктов пиролиза был использован пиролизатор TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany), соединенный с изотопным масс-спектрометром модель MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany). Ввод образцов воды (0,5 мкл) в реактор пиролизатора производился

в автоматическом режиме с использованием автосемплера Combi PAL. Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали изотопные стандарты, распространяемые Международным агентством по атомной энергии (Вена): VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) $\delta^{18}\text{O}=(0,0)\text{‰}$; $\square\delta\text{D}=(0,0)\text{‰}$; SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) $\delta^{18}\text{O}=(-55,50)\text{‰}$; $\square\delta\text{D}=(-427,5)\text{‰}$; GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) $\delta^{18}\text{O}=(-24,76)\text{‰}$; $\delta\text{D}=(-189,5)\text{‰}$. Воспроизводимость результатов при анализе образцов контролировалась повторными измерениями лабораторного стандарта и составила в среднем $\pm 0,1\text{‰}$ и $\pm 0,3\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\square\delta\text{D}$, соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья показало их слабокислый до нейтрального pH (6.8-7.6) и минерализацию, варьирующую в пределах 200-6290 мг/л. Природные подземные воды здесь гидрокарбонатные смешанные по катионам. При их циркуляции в природно-техногенных структурах шахт наблюдается повышение в водах концентраций ионов натрия, гидрокарбонатов и сульфатов, рост минерализации. Воды приобретают сульфатно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-сульфатный натриевый состав.

С помощью Na/Ca и $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ соотношения воды природного водоносного комплекса подразделены на три типа: Ca-HCO_3 , Mg-HCO_3 и Na-HCO_3 , а воды техногенного водоносного комплекса – на два типа: $\text{Na-SO}_4\text{-HCO}_3$ и Na-SO_4 .

В результате физико-химического моделирования, выполненного для условий природно-техногенных структур Приморья, установлено, что система вода–порода, закрытая по CO_2 ($0,01\text{ кг/кгH}_2\text{O}$) и атмосферному газу ($0,3\text{ кг/кгH}_2\text{O}$), последовательно продуцирует водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Mg} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$ ряду изменения состава [2, 3]. Закрытость системы по CO_2 всегда означает предохранение водной фазы от увеличения в ней концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и способствует росту содержания SO_4^{2-} .

Результаты анализов $\delta^{32}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ показали обогащение вод техногенного комплекса ликвидированных угольных шахт, тяжелым изото-

пом серы $\delta^{34}\text{S}$, значения которого колеблются от 10,0 ‰ до 15,6 ‰.

Расположение точек изотопного состава сульфатов, равновесных с подземными водами техногенного комплекса затопленных угольных шахт свидетельствует о том, что наблюдаемое распространение $\delta^{34}\text{S}$ -sulfate и $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate в шахтных водах и изменчивость серы не связана с морским источником, что ожидаемо исходя из стратиграфической и структурной позиции угольных бассейнов Приморского края. По изотопным составам δD и $\delta^{18}\text{O}$ рассматриваемые воды также более легкие по сравнению с морскими и не подвержены влиянию океанических вод. Фигуративные точки, отвечающие их составу, расположены вдоль глобальной линии метеорных вод (GWML), что указывает на инфильтrogenную их природу (рис. 1).

Рис. 1. Диаграмма значений изотопного состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморского края: 1-2 – природные (1) и техногенные (2) воды; 3 – тренд составов изотопов. Стандарт океанической воды [по 1] – 4; морская вода Амурского залива [по 4] – 5; атмосферные осадки юга Приморья [по 4] – 6; GWML – глобальная линия метеорных вод (линия Крейга). На врезке – увеличенный фрагмент распределения фигуративных точек изотопного состава исследованных вод

Для природного и техногенного комплексов установлен ярко выраженный изотопный состав. Воды техногенного комплекса имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ (-10,6 до -8,7 ‰) и δD (-74,4 до -61,3 ‰), в то время как воды природного комплекса характеризуются более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (-10,9 до -10,7 ‰) и δD (-78,5 до -74,4 ‰). Состав рассматриваемых типов вод определяется временем взаимодействия системы вода–порода, что приводит к росту минерализации и значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Установлена

корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}\text{O}$ и δD .

Известно [5], что содержание $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate маркирует условия, существующие при окислении пирита в природно-техногенных структурах. При почти нейтральном pH окисление пирита предполагает прямое окисление поверхностным молекулярным O_2 :

В этом процессе есть большая вероятность, что атомы O от атмосферного O_2 будут включены в молекулу сульфата. При этом атмосферный O_2 изотопно-тяжел ($\delta^{18}\text{O} \sim 23.5\%$, [6]) и $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate имеет значение $\sim 24.2\%$. При относительно низких pH, где Fe^{3+} является растворимым, окисление пирита происходит по реакции:

При этом 100 % атомов O в SO_4^{2-} приходит из воды и $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate сильно обеднен.

Показано, что большая часть сульфата в рассматриваемых водах поступает в результате окисления пирита, содержащегося в угле. Сернистость углей месторождений Приморского края низкая – 0.2-0.3 % и обусловлена различными сингенетическими и эпигенетическими процессами, в том числе бактериальной сульфат редукией [7] и ассимиляцией биогенного H_2S в органический материал.

Сделал вывод, что обе реакции (1) и (2) имеют место при окислении пирита углей бассейнов Приморского края, а обогащение вод ^{34}S свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных содержаний S.

Показано, что в рассматриваемых природно-техногенных структурах существует зональность геохимических условий. В более глубоких горизонтах имеется переход от аэробных систем ($P_{\text{N}_2} = 7.7267\text{e-}01$ – $8.2929\text{e-}01$ бар; $P_{\text{O}_2} = 3.6951\text{e-}02$ – $1.4457\text{e-}01$ бар) к анаэробным, где существует восстановительная обстановка, в которой кислород уже практически отсутствует, а появляются газы биохимического происхождения: метан, сероводород, а также биогенные азот и углекислый газ. Моделирование постепенного снижения концентрации атмосферного газа в системе от 0.3 до 0.003 кг/1кг H_2O при постоянном соотношении масс Т/Ж = 0.032 позволило наглядно продемонстрировать, что уменьшение равновесной концентрации O_2 в водном растворе приводит к отрицательным

величинам Eh и появлению восстановленных форм серы:

или свободного водорода:

При этом наряду с сероводородом, метаном и свободным водородом происходит образование углекислоты и гидрокарбонат-иона, что расширяет область существования $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типа вод.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья, показано следующее:

- В районах ликвидированных угольных шахт Приморья последовательно продуцируются водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Mg} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$ ряду изменения состава;

- Наблюдаемое распространение $\delta^{34}\text{S}$ -sulfate и $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate в шахтных водах показывает, что изменчивость серы не связана морским источником, а поступает в воду в результате окисления пирита, содержащегося в угле;

- Обогащение вод ^{34}S свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных содержаний S;

- По изотопному составу δD и $\delta^{18}\text{O}$ исследованные подземные воды достаточно легкие в сравнении с морскими и не испытывают влияния океанической воды;

- Содержание стабильных изотопов в рассматриваемых водах изменяется в пределах, соответствующих диапазону вариаций изотопов метеорных вод. Это указывает на инфильтрационную природу подземных вод, являющуюся следствием инфильтрационного водообмена;

- Установлена корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Величину сдвига $\delta^{18}\text{O}$ и δD можно использовать для оценки степени взаимодействия системы вода-порода;

- В рассматриваемых природно-техногенных структурах существует зональность геохимических условий. В более глубоких горизонтах существует переход от аэробных систем к анаэробным, где преобладает восстановительная обстановка, в которой образуются газы биохимического происхождения.

мического происхождения: метан, сероводород, а также биогенные азот и углекислый газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-05-00051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиннекер Е.В., Писарский Б.И., Шварцев С.Л. и др. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах. – Новосибирск: Наука, 1982. – 240 с.
2. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Условия формирования и особенности химического состава подземных вод при «мокрой» ликвидации угольных шахт в Приморье // Вода: химия и экология, 2014. – № 7. – С. 92-98.
3. Тарасенко, И.А. Геохимические особенности состава и закономерности формирования подземных вод в природно-техногенных гидрогеологических структурах райо-

нов ликвидированных угольных шахт // Автореф. дисс. на соискание уч. степени докт. геол.-минерал. наук. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука» ДВО РАН, 2014. – 45 с.

4. Челноков Г.А., Харитонов Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука. – 2008. – 165 с.

5. Balci, N., Shanks, III W.C., Mayer, B., Mandernack K.W. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007. – 71. – P. 3796–3811.

6. Kroopnick, P. and Craig, H. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation // *Science*, 1972. – 175. – P. 54-55.

7. Spiker, E.C., Pierce, B.S., Bates, A.L., Stanton, R.W. Isotopic evidence for the source of sulphur in the Upper Freeport coal bed (west-central Pennsylvania, U.S.A.) // *Chem. Geol.*, 1994. – 114. – P. 115-130.

ISOTOPE-GEOCHEMICAL FEATURES OF THE COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE REGIONS OF THE ABANDONED COAL MINES OF PRIMORYE

Tarasenko I.A., Zinkov A.V.

Far Eastern Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia,

E-mail: tarasen-ko_irina@mail.ru

ABSTRACT: Isotope-geochemical features of the composition of groundwaters formed in the areas of the abandoned coal mines of Primorye are considered. It is shown that water solutions, corresponding to $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Mg} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$, are successively produced as a result of flooding of mine workings in natural-technogenic hydrogeological structures. The observed distribution of $\delta^{34}\text{S}$ -sulfate and $\delta^{18}\text{O}$ -sulfate in mine waters and the variability of sulfur is not associated with the marine source, but comes from aerobic and anaerobic oxidation of pyrite contained in the coal. Enrichment of ^{34}S waters indicates the important role of the bacterial component in the formation of elevated S contents. The investigated waters with respect to the isotope composition δD and $\delta^{18}\text{O}$ are fairly light compared with the marine ones and are not affected by oceanic water. They have an infiltrogenic nature, which is a consequence of modern infiltration water exchange. Correlation of the mineralization of the investigated waters with parameters such as $\delta^{18}\text{O}$ and δD is established. The magnitude of the shift $\delta^{18}\text{O}$ and δD can be used to estimate the degree of interaction of the water-rock system.