

На правах рукописи

КОРНЕЕВА Татьяна Владимировна

**ГЕОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РУДНИЧНОГО ДРЕНАЖА
С ПРИРОДНЫМИ ВОДОЕМАМИ КАК ЕСТЕСТВЕННЫМИ
ГИДРОХИМИЧЕСКИМИ БАРЬЕРАМИ**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук



Новосибирск 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Бортникова Светлана
Борисовна

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Колонин Герман
Разумникович

кандидат геолого-минералогических
наук, доцент Удачин Валерий
Николаевич

Ведущая организация: Институт геохимии им.
А.П. Виноградова СО РАН

Защита диссертации состоится 15 июня 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 при Учреждении РАН Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН по адресу: пр-т Ак. Коптюга, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института

Автореферат разослан 14 мая 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор геолого-
минералогических наук



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Техногенные потоки рудничного дренажа представляют собой проблему мирового масштаба, поскольку складированные отходы добычи и переработки руд являются постоянным источником многих токсичных элементов, выносимых в окружающую среду водным транспортом. Вследствие окисления сульфидов, содержащихся в отходах, образуются сульфатные воды различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических элементов (Zn, Cd, Cu, Pb, Al и др.), которые резко отличаются от природных речных вод по физико-химическим условиям, уровню минерализации, лидирующим макрокомпонентам, содержанию рудных и литофильных элементов. Техногенные потоки включаются в гипергенные циклы миграции, в результате чего существенным образом меняется не только гидрохимический тип природных вод, но и состояние ландшафтов на сопредельных территориях.

В настоящее время все большее значение придается исследованию проблем образования антропогенных ореолов, кинетики и динамики окисления сульфидных отходов и механизмов переноса металлов в потоках (Banks, 1997, 2004; Nordstrom, 1999-2001; Hammarstrom et al., 2000-2005; Younger et al., 2002; Blowes, 2003; Lottermoser, 2007). В России проблемы техногенных объектов наиболее активно изучаются применительно к уральскому региону (Чесноков и Бушмакин, 1995; Удачин, 2002; Ершов, 1996), на Дальнем Востоке (Елпатьевский, 1993; Зверева, 2004, 2005), в Сибири (Плюснин и Гунин, 2001; Бортникова и Гаськова, 2003, 2006 и др.). Однако изучению гидрохимических барьеров (каковыми являются природные водоемы, реки, ручьи) при впадении в них рудничного дренажа уделено недостаточное внимание, в то время как их значение для техногенно-природных ландшафтов очень велико. Зоны контакта техногенных потоков с речными водами – это динамически неравновесные системы, для которых характерно формирование геохимических барьеров различного типа – щелочно-кислотных, гидроксидных, сорбционных. В процессе гидролиза происходит хемогенное стадийное формирование Fe- и Al-осадков, включая образование рентгено-аморфных гидрогетитов и гидроалюмогетитов (Перельман и др., 1999). Эти процессы обуславливают трансформацию миграционных форм техногенных элементов в системе «раствор - донные осадки», но не приводят к полному выведению рудных элементов из миграции, поскольку основная часть закрепляется в составе адсорбированных, обменных, легкоизвлекаемых соединений.

Основная цель работы заключалась в определении геохимических механизмов взаимодействия в системе «рудничный дренаж – природные водоемы» с оценкой последствий их влияния на гидрохимический состав вод.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Определение геохимических особенностей различных типов рудничных вод, образующихся в геотехнических системах.

2. Выяснение закономерностей вторичного минералообразования в техногенных потоках как основного фактора выведения металлов из растворов.

3. Выявление закономерностей изменения концентраций химических элементов на гидрохимических барьерах в зонах смешения антропогенных потоков и природных вод.

4. Оценка сравнительной подвижности элементов в системе «рудничный дренаж – природный водоем» как способ предсказания распространения химических элементов в окружающей среде. Характеристика макро- и микрокомпонентов с точки зрения их консервативного поведения или временной устойчивости (нестабильности) их минеральных фаз.

Фактический материал и методы исследований. В основу диссертационной работы положены результаты исследований, выполненные лично автором и совместно с сотрудниками лабораторий ИГМ СО РАН, ИНГГ СО РАН и Институтом минералогии УрО РАН в период 2006-2008 гг. на территории г. Салаир (Кемеровская обл.), г. Карабаш (Челябинская обл.) и г. Медногорск (Оренбургская обл.). Всего было проанализировано 50 проб воды и 45 проб донных отложений (всего 2500 элементопределений).

Методы исследований включают в себя сбор фактического материала (вода, донные осадки), анализ образцов на общий химический (потенциометрические и титриметрические методы), элементный (ИСП-АЭС, РФА-СИ) и минеральный состав (электронно-сканирующая спектроскопия), расчетное моделирование химических форм нахождения элементов в растворе.

Научная новизна. Проведенные исследования позволили получить новые знания об особенностях поведения химических элементов в зонах смешения антропогенных стоков и природных вод.

1. Количественно описаны механизмы взаимодействия техногенных потоков разной кислотности и происхождения с различными типами вод на гидрохимических барьерах:

- нейтральный дренаж – нейтральные воды;
- кислый дренаж – нейтральные воды;
- кислый дренаж – кислое озеро.

2. Определены вторичные минеральные формы и фазы, образующиеся на гидрохимических барьерах, и показана их роль в выведении химических элементов из растворов;

3. Проведена сравнительная оценка буферной емкости гидрохимических барьеров с разными физико-химическими условиями.

Достоверность защищаемых положений обеспечена необходимым количеством проб, изученных современными высококачественными аналитическими методами, что является достаточным для статистической и геохимической оценки.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть применены при оценке эффективности естественных геохимических барьеров (рек и водоемов) при впадении в них рудничных стоков разной кислотности и состава. Также данная работа может послужить основой для разработки последующих технологических мероприятий по созданию искусственных барьеров для нейтрализации кислых рудничных вод.

На защиту выносятся следующие **защищаемые положения**.

1. Геохимический состав ручьев, дренирующих складированные отходы обогащения руд, определяется кислотностью растворов в источнике. Наиболее зависимым параметром от значений pH в растворах является содержание металлов (Fe, Al, Zn, Cu, Cd). Общая минерализация и анионный состав регулируются длительностью взаимодействия «раствор – твердое вещество».

2. Миграционные пути химических элементов в техногенных потоках обуславливаются циклическими процессами осаждения и растворения минеральных фаз. Концентрация железа является определяющим фактором при выведении металлов из растворов: даже в кислой среде (pH = 3.5) образование гидроксидов железа ведет к снижению концентраций металлов более, чем на порядок за счет пропорциональной сорбции катионных и нейтральных комплексов.

3. На гидрохимическом барьере увеличение значений pH в растворах на единицу вызывает снижение суммарных концентраций металлов в 2 – 5 раз; при увеличении pH на 3 единицы концентрации металлов снижаются на 2 порядка, благодаря чему металлы выводятся из миграционного потока за короткое время на коротких дистанциях. Однако существуют дренажные потоки с экстремально высокими концентрациями металлов, для которых буферирующие свойства природного водоема оказываются неэффективными.

Личный вклад автора заключается в отборе проб воды и донных осадков, проведении полевых и части лабораторных измерений, расчете форм нахождения элементов в растворе, интерпретации полученной информации.

Апробация работы. Основные результаты работы по теме диссертации были доложены и обсуждены на XLII и XLIII Международных научных студенческих конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск 2004, 2005), Сибирской междунар. конф. мол. ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2004, 2008), 6-ом Сибирском совещании по климато-экологическому мониторингу (Томск, 2005), Всеросс. науч. конф. (Казань, 2005), междунар. конф. «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2005), Молодежной школе-конференции по геоэкологии (Санкт-Петербург, 2007), XII и XIV Междунар. симпозиумах им. ак. М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2008, 2010).

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, включенных в Перечень ВАК, 5 статей в сборниках материалов научных конференций, 1 статья в электронном сборнике и 1 тезис доклада.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из Введения, четырех глав и Заключения. Объем работы составляет 175 страниц, включая 42 таблицы и 70 рисунков. Список литературы состоит из 100 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.г.-м.н., профессору С. Б. Бортниковой за внимание, непосредственную помощь в организации и выполнении работ, ценные советы и обсуждения. За ценные рекомендации автор признателен д.г.-м.н. О.Л. Гаськовой. За конструктивную критику автор благодарит зав. лабораторией чл.-корр. РАН В.А. Верниковского, д.г.-м.н. А.Е. Верниковскую, д.г.-м.н. Г.Н. Аношина, к.г.-м.н. Ю.К. Советова. Проведение экспедиционных работ не было бы возможным без руководителей полевых отрядов к.г.-м.н. Е.П. Бессоновой, к.г.-м.н. А.Я. Шевко и его участников: к.г.-м.н. Н.В. Юркевич, О.П. Саевой, А.В. Еделева, Н.А. Присекиной, а также коллектива лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии Института Минералогии УрО РАН. За помощь при подготовке и анализе проб автор благодарит Ю.П. Колмогорова, В.Н. Шепелину, Л.Б. Трофимову, Н.В. Андросову, С.Ф. Нечепуренко.

Глава 1. Общая характеристика и особенности геохимического состава рудного дренажа в районах горнорудного производства. В первой главе дан обзор степени изученности проблемы, связанной со складированием вещества при разработке сульфидных месторождений, геохимии процессов окисления сульфидных отходов, формирования кислого дренажа и механизмов переноса и накопления металлов в потоках.

Глава 2. Характеристика объектов исследования. Объекты исследования были выбраны так, чтобы они удовлетворяли трем физико-

химических обстановках в зонах смешения: а) кислый ручей впадает в кислый водоем; б) кислый – в нейтральный; в) нейтральный (слабощелочной) – в воды с нейтральными значениями рН.

Кемеровская, Челябинская и Оренбургская области, где находятся исследуемые антропогенные потоки, характеризуются высоким уровнем промышленного развития и неблагоприятной экологической обстановкой, особенно в районах с предприятиями черной и цветной металлургии. Обзор исследованных геотехнических систем, а именно зон смешения рудничных вод с природными, в России, и в частности, на территории Кемеровской (г. Салаир), Челябинской (г. Карабаш) и Оренбургской областей (г. Медногорск), показывает, что они характеризуются недостаточной изученностью геохимического состава, а также форм нахождения элементов и устойчивости/нестабильности их минеральных фаз в растворе и подвижности при переходе из донных осадков.

Дренажные ручьи Салаирского рудного поля (г. Салаир, Кемеровская обл.), объединяющего несколько барит-полиметаллических месторождений. Ручьи Водопадный и Березовый являются дренажом действующего хвостохранилища Салагаевский лог и впадают в р. Малая Талмовая (см. вкл., рис. 1). Они дренируют по всему телу хвостов, хотя сток предполагался по трубам из дренажных колодцев. Ручей Екатерининский представляет собой выход рудничных вод из старинной законсервированной штольни Екатерининской и впадает в ту же реку. Ручей Карьерный просачивается по трещиноватым породам зоны окисления и выходит в борту действующего Новосалаирского карьера, попадая в карьерное озеро Южное. Все четыре ручья взаимодействуют с веществом приблизительно одного и того же состава.

Подотвальные воды Блявинского медно-колчеданного месторождения (г. Медногорск, Оренбургская обл.). Мощное техногенное воздействие испытывает гидросфера Медногорского территориально-промышленного комплекса, которая формируется водотоками бассейна р. Урал: реками Курган, Блява, Херсонка, Жирикля и их притоками. Основной техногенный прессинг связан с деятельностью Медногорского медно-серного комбината, который выпускает черновую и рафинированную электролизную медь, драгоценные металлы, серную кислоту и другую продукцию. В рассматриваемой ГТС основные миграционные потоки, формирующие техногенную аномалию токсичных элементов, связаны с кислыми рудничными водами с отвалов вскрышных пород и некондиционных руд Блявинского и Яман-Касинского месторождений. Все ручьи впадают в реки Жирикля и Херсонка, которые являются притоками второго порядка р. Блява (см. вкл., рис. 2).

Дренажный ручей Карабашской промзоны (г. Карабаш, Челябинская обл.). Территория Карабашской промзоны вмещает в себя хвостохранилища и шламонакопители, образованные при сбросе отходов обогащения руд. Эти отходы, расположенные в долине р. Сак-Елга, характеризуются высоким содержанием сульфидов, в основном, пирита и, окисляясь, формируют агрессивные техногенные воды (см. вкл., рис. 3).

Глава 3. Методология исследований. В главе описаны методы исследования, включающие отбор проб воды и донных осадков из дренажных ручьев, зон смешения и природных рек, спектрометрические и классические методы аналитической химии для определения элементного, анионного и минерального составов проб, физико-химическое моделирование для расчета форм нахождения элементов в растворе. Все работы осуществлялись в следующей последовательности.

1. Отбор проб воды и донных осадков из техногенных ручьев Салаирского рудного поля, Блявинского месторождения и Карабашской промзоны, зон смешения и водоемов, в которые они впадают.

2. Полевые измерения значений pH и Eh в водных пробах на месте, фильтрование и консервирование проб для последующего анализа на микроэлементы.

3. Измерение концентраций: а) основных макроанионов (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) титриметрическими и турбидиметрическим методами; б) макро- (Ca, Mg, K, Na, Al, Si) и микроэлементов (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As, Sb) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в водных пробах.

4. Анализ донных осадков рентгенофлуоресцентным (РФА) и рентгенофлуоресцентным с синхротронным излучением (РФА-СИ) методами на содержание ряда элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, P, Ba, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Ag, As, Sb).

5. Определение минерального состава тяжелой фракции донных осадков методом электронно-сканирующей микроскопии (Jeol JSM-6380LA).

6. Физико-химическое моделирование химических форм нахождения элементов в растворе и донных осадках при помощи программы WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991). Одновременно рассчитывались *индексы насыщения* (ИН), указывающие на потенциальную недосыщенность или пересыщенность раствора по отношению к различным минеральным фазам:

$$\text{ИН} = \lg(\text{IAP}/\text{КТ}),$$

где IAP – равновесная концентрация соединения в растворе, мг/л; КТ – константа растворимости соединения при заданной температуре, мг/л.

Если $ИН = 0$, то раствор находится в равновесии с твердой фазой. При $ИН > 0$, раствор пересыщен по отношению к данному минералу, и возможно его осаждение. При $ИН < 0$ раствор недонасыщен по отношению к минеральной фазе, она будет растворяться.

Для оценки подвижности элементов в системе вода - донный осадок были использованы *коэффициенты распределения* (Tessier et al., 1989):

$$\lg K_{\text{распр}} = \frac{[Me]_{\text{твердое}}}{[Me]_{\text{раствор}}},$$

где $[Me]_{\text{твердое}}$, $[Me]_{\text{раствор}}$ – концентрации элемента в твердом осадке и в растворе соответственно. Чем ниже $K_{\text{распр}}$, тем мобильнее элемент в системе.

Глава 4. Результаты исследования геохимии поверхностных вод и донных отложений. Приводятся данные по физико-химическим условиям, основному ионному, элементному составу воды, распределению химических форм нахождения элементов в растворе и сосуществующей твердой фазе, составу донных осадков изучаемых водотоков.

4.1. Зона смещения, удовлетворяющая типу «кислый ручей - кислое озеро».

Кислый ручей Карьерный, Салаирской группы, относится к сульфатному классу, техногенному Ca-Mg-Zn типу со средней минерализацией.

$$M_{2.4} \frac{SO_4 100}{Ca 56 Mg 35 Zn 8} pH 3.54 \quad \text{Карьерный ручей}$$

Общая сумма микроэлементов в растворе варьирует от 90 до 120 мг/л. Основной вклад вносят как породообразующие элементы 3-го класса опасности: Al, Fe, Mn, так и металлы: Zn, Cu, Cd, Pb.

Макро- и микроэлементный состав вод Карьерного ручья и озера практически одинаков, несмотря на то, что озеро пополняется атмосферными осадками. Концентрации практически всех элементов в воде превышают фоновые значения и ПДК, аномалии в микроэлементном составе в несколько раз более выражены, чем в макрокомпонентном. Обращает на себя внимание высокое содержание элементов 2-го класса опасности: Cd, Ni, Pb (табл. 1).

Таблица 1

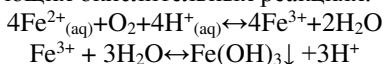
Микроэлементный состав воды Карьерного ручья, зоны смешения и озера,
мг/л

Эл-ты	Озеро	Зона смешения	Ручей	ПДК*	Фон**
Al	4.5	4.5	3.0	0.2	<0.1
Mn	9.7	9.5	13	0.1	0.006
Fe	6.3	5.8	6	0.3	0.03
Co	0.08	0.08	0.09	0.1	<0.1
Ni	0.14	0.13	0.15	0.02	0.01
Cd	0.32	0.32	0.41	0.001	0.02
Cu	1.3	1.3	0.95	1.0	0.003
Pb	0.2	0.1	0.1	0.01	0.01
Zn	72	70	89	1.0	0.01

* - предельно допустимая концентрация химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03, 2003);

** в качестве фонового водоема выбрано Гавриловское водохранилище, расположенное на территории Гурьевского района в 5 км от г. Салаира на удалении от техногенных источников.

Долевое распределение химических форм металлов в воде ручья, зоны смешения и озера также очень похоже. Для Zn, Cd, Fe, Cu, Ni, Mn преобладающими формами являются аква-ионы (>50 %), а для Pb и Al - сульфатные комплексы типа PbSO_4^0 и AlSO_4^+ . Интересен тот факт, что в устьевой части Карьерного ручья (pH=3.54) присутствуют аква-ионы Fe(II) и в меньшей доле сульфатные его формы, а в озере (pH=3.02) доля аква-ионов Fe(II) уменьшается до 40 %, появляются сульфатные комплексы и гидроксидные формы Fe(III) - 32 %. Объяснение этому факту можно найти в следующих окислительных реакциях:



Таким образом, увеличение окислительно-восстановительного потенциала в озере, окисление Fe(II) до Fe(III) и его последующий гидролиз ведут к подкислению водной среды и выпадению гидроксидов. Воды ручья и озера пересыщены по отношению к оксидам и гидроксидам железа (III) и меди, что выражено в обильном формировании рыжих охр в донном осадке. Возможно образование барита BaSO_4 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 .

Концентрации халькофильных элементов Zn, Cu, Pb, Cd, Ag в донных осадках оказываются на уровне содержаний породообразующих Ca, Mg,

Na и Ti (>0.1 вес. %). Концентрации остальных элементов находятся на уровне фоновых. По соотношению содержания элементов в донных осадках и в воде были рассчитаны коэффициенты распределения. Наиболее подвижными микроэлементами в системе «кислый-кислый» являются Cd, Zn, Ni, Mn и Cu. Некоторая часть этих элементов сорбируются на гидроксидах железа, в том числе на образующихся аморфных разностях. Однако металлы могут легко переходить в раствор, так как структура свежесоздаваемых гидроксидов полностью не сформирована, и для них характерны процессы десорбции.

4.2. Зоны смешения, удовлетворяющие типу «нейтральный (слабощелочной) - нейтральный». Как правило, на гидрохимическом барьере идут процессы разбавления, сорбции и формирования/растворения минералов техногенного происхождения, которые приводят к снижению концентраций тяжелых металлов в растворе. Такими примерами гидрохимических барьеров являются зоны смешения ручьев Водопадного, Березового и Екатерининского с рекой Малой Талмовой, в которых суммарные концентрации металлов резко снижаются, не достигая однако фонового уровня.

Дренажные ручьи Салаирской группы относятся к сульфатно-гидрокарбонатному и сульфатному классам, в катионном составе вод преобладают Ca и Mg. Высокие концентрации Zn и Mn в Екатерининском ручье позволяют отнести их также к разряду макрокомпонентов. Все ручьи характеризуются нейтральными (слабощелочными) значениями pH, окислительной обстановкой (+0.43+0.47 В) и минерализацией от 1 до 11 г/л.

$M_{11} \frac{SO_4 99 Cl1}{Mg58 Ca34 Zn5 Mn3} pH7.52$	Екатерининский ручей
---	----------------------

$M_{2.4} \frac{SO_4 95 HCO_3 4 Cl1}{Ca64 Mg20 Na14 K3} pH8.17$	Водопадный ручей
--	------------------

$M_{1.0} \frac{SO_4 93 HCO_3 4 Cl3}{Ca45 Mg41 Na14 K2} pH6.72$	Березовый ручей
--	-----------------

Концентрации металлов в воде всех ручьев превышают фоновые значения на 2 - 4 порядка. Их суммарное содержание варьирует от 10 до 95 мг/л, достигая максимальных значений в Екатерининском ручье (табл. 2).

Таблица 2

Усредненный микроэлементный состав воды дренажных ручьев
Салаирской ГТС, мг/л

Ручьи	Zn	Mn	Fe	Cu	Cd	Ni	Co
Екатерининский	60	30	0.9	0.01	0.4	0.1	0.2
Водопадный	6.1	3	0.02	0.01	<0.005	0.02	0.03
Березовый	4.6	7.1	0.1	0.04	0.05	0.02	0.03

Помимо простого разбавления на гидрохимическом барьере идут процессы формирования/растворения минеральных фаз. Нейтральные воды Екатерининского ручья пересыщены по отношению к ферригидриту $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гетиту FeOOH , бариту BaSO_4 , которые устойчивы как в зоне смешения, так и в реке (см. вкл., рис. 4). Формирующийся в ручье манганит MnOOH в зоне смешения и реке переходит в биксбиит Mn_2O_3 . Сульфатные минералы ярозит и гипс также неустойчивы в зоне смешения и в воде реки. Цинк, как преобладающий загрязнитель, образует собственную минеральную фазу, по составу отвечающую виллемиту $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$, которая нестабильна в зоне смешения и реке и переходит в ZnSiO_3 . Процессы минералообразования обусловлены изменением концентрации и химических форм нахождения элементов. В зоне смешения доля сульфатных комплексов Zn, Cd, Mn, Ba, Ni уменьшается за счет появления аква-ионов, и в реке она становится еще меньше, поскольку формируются гидрокарбонатные и карбонатные комплексы типа $\text{MeCO}_3^{\text{aq}}$, $\text{Me}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, MeHCO_3^+ . Устойчивые гидроксидные комплексы железа (III) и меди преобладают почти на всех участках опробования.

Суммарные концентрации металлов в воде ручьев Водопадного и Березового закономерно снижаются при смешении с р. М.Талмовая, также не достигая фоновых значений. Химические формы нахождения преобладающих загрязнителей Mn и Zn изменяются практически одинаково в обоих ручьях. В зонах смешения и реке постепенно снижается доля их сульфатных комплексов за счет увеличения аква-ионов и карбонатных/гидрокарбонатных форм. Это объясняет формирование минералов Zn и Mn в ручье Водопадном: цинкит ZnO , смитсонит ZnCO_3 , манганит MnOOH и родохрозит MnCO_3 , а в зоне смешения и реке эти соединения неустойчивы и способны растворяться. В руч. Березовом, в отличие от рядом находящегося Водопадного, формирование манганита и родохрозита происходит в зоне смешения, и еще больше - в р. М. Талмовая. Образуются взвешенные частицы карбонатов Mn, Ca, Mg, оксидов Mn, гидроксидов Fe, барита и силикатов цинка в виде виллемита и ZnSiO_3 . Калиевый ярозит неустойчив и растворяется в зоне смешения и реке.

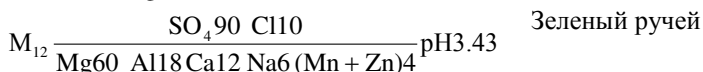
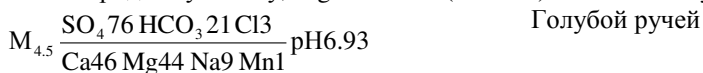
Донные осадки ручьев Салаирской группы накапливают высокие количества Mn, Cd, Zn, Pb, Sb, Cu, превышающие кларки в земной коре (Виноградов, 1962) на 2-4 порядка. Причем Mn, Cd и Zn подвижны в техногенных стоках, а при смешении лучше удерживаются в составе осадков, что объясняется прочными корреляционными связями Fe с металлами, т.е их сорбцией на гидроксидах железа (см. вкл., рис. 5).

Наибольшей подвижностью при переходе из донных осадков дренажных ручьев в раствор обладают металлы в системе «кислый-кислый», поскольку кислые условия среды являются более благоприятной средой для миграции большинства элементов. Результаты исследования двух зон смешения в Салаирской ГТС показали, что наиболее эффективным барьером является система «нейтральный-нейтральный». Zn и Cd в данной системе практически полностью сорбируются на гидроксидах железа, представленными ферригидритом, уменьшая тем самым суммарную концентрацию элементов в воде на 1-2 порядка.

4.3. Зоны смешения удовлетворяющие типу «кислый-нейтральный»

4.3.1. Медногорская ГТС

Воды подотвальных ручьев Блявинского месторождения характеризуется разной окислительной обстановкой и минерализацией 3.3 и 13 г/л. Нейтральный ручей (Голубой) относится к сульфатно-гидрокарбонату классу, Ca-Mg-Na типу. Кислый ручей Зеленый - к сульфатно-хлоридному классу, Mg-Al-Ca-Na(-Mn-Zn) техногенному типу:



Техногенные стоки впадают в реки Жирикля и Херсонка, которые являются правыми притоками второго порядка р. Блява. С их стоком в Блявинские воды поступают Cd, Zn, Ni, Cu, Pb, Fe, Mn и Al, суммарные концентрации которых в антропогенных ручьях достигают значений вплоть до 0.5 - 0.9 г/л (табл. 3).

Таблица 3

Микроэлементный состав дренажных ручьев Медогорской ГТС, мг/л

Ручьи	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
Голубой	0.1	0.2	18	1.5	6.1	<0.1	0.02	0.2
Зеленый	33	440	120	170	100	0.2	0.7	2.9

Аномалии тяжелых металлов в воде протягиваются на большие расстояния от источника загрязнения с формированием наиболее

контрастных ореолов Zn, Cd, Mn, Cu в нижнем течении р. Блява. Для Fe, Cu, Zn, Mn и Cd характерно увеличение концентрации в р. Курган, что связано с недостаточной природной буферирующей способностью р. Блява.

Объяснение обнаруженным фактам можно найти в корреляционных взаимосвязях между элементами. В водах Медногорской ГТС существует высокая корреляция между Al, Fe, Mn и тяжелыми металлами (Cd, Zn, Co, Cu, Pb, Ni). Как показало моделирование, Al, Fe, Mn образуют аморфные гидроксиды, которые могут находиться в виде тончайших коллоидов, способных мигрировать в водотоках в виде влекомой взвеси. Следует отметить, что параметр pH показал исключительно отрицательную корреляцию со всеми металлами, а электропроводность показала значимую на уровне 99% положительную связь со всеми компонентами. Электропроводность и сульфат-ионы - более достоверные индикаторы антропогенной нагрузки, чем pH или тяжелые металлы (Gray, 1996). Сульфат-ион является более консервативным анионом в воде, меньше всего подвергаясь процессам сорбции или колебаниям pH, в отличие от тяжелых металлов.

Наличие коллоидов подтверждается индексами насыщения минералов, таких как гиббсит, базальминит, урбанит, бёмит в разных точках исследуемой системы (см. вкл., рис. 6). Действительно, в растворах возможно формирование различных гидроксидов и ярозита различного состава, которые неустойчивы при впадении их в р. Жирикля и способны растворяться. Полученные данные свидетельствуют о переходе гётита в ферригидрит в зонах смешения кислого и нейтрального техногенных ручьев и в реках Жирикля и Блява.

Химический состав донных отложений и суспензионных охр является чутким индикатором природных и техногенных процессов в пределах водосборной территории. В макрокомпонентном составе суспензионных охр Голубого ручья присутствуют Al (14 %), Ca (1.2 %), K (0.4 %), Mn (0.05 %) и Fe (0.05 %), в Зеленом ручье Al (7.2 %), Ca (0.9 %), K (0.6 %), Ti (0.1 %), Cr (0.07 %), Mn (0.2 %), Fe (47 %).

По данным термического анализа осадок Голубого ручья состоит из Al_2O_3 (41 %), SiO_2 (3.4 %), P_2O_5 (1.1 %), SO_3 (16 %), CaO (0.8 %), FeO (0.6 %) и H_2O (38 %), что соответствует гидробазальминиту $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$, продукту нейтрализации Al-содержащих высокосульфатных вод, сформированных окислением пирита и последующего растворения серицита, хлорита и кислых плагиоклазов из состава алюмосиликатных пород отвалов. Базальминит и урбанит $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образованы как продукты обезвоживания гидробазальминита.

Разница в геохимическом составе донных осадков двух контрастных ручьев кислого Зелёного и нейтрального Голубого состоит в преобладающих ассоциациях элементов: ферригидритовые охры кислого ручья сорбируют в большей степени Mn, Ti, Cr, V, Pb, Sb, а белый осадок, состоящий из водного гидроксосульфата Al, накапливает Cu, Zn, Ni, Mo (см. вкл., рис. 7).

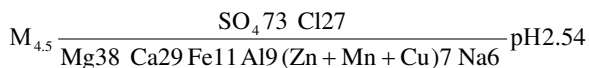
По соотношению концентрации элемента в донных осадках и в воде были посчитаны коэффициенты распределения и составлены соответствующие ряды в порядке уменьшения подвижности:

- 1) pH=3.43 (Зелёный ручей) $Cd_{0.5} > Zn_{0.8} > Cu_{1.0} > Mn_{1.3} > Al_{2.2} > Pb_{2.4} > Fe_{4.2}$;
- 2) pH=6.93 (Голубой ручей) $Mn_{1.4} > Cd_{2.0} > (Ni, Zn)_{2.9} > Fe_{3.7} > Cu_{4.4} > Al_{5.6}$;
- 3) pH=4.12 (зона смешения Зеленого и Голубого ручьев)
 $Cd_{0.7} > Mn_{1.2} > Cu_{1.3} > Zn_{1.4} > Ni_{1.6} > Al_{2.7} > Pb_{3.2} > Fe_{4.3}$;
- 4) pH=7.03 (зона смешения рек Блява и Жирикля)
 $Mn_{3.1} > Pb_{3.5} > Ni_{3.6} > Cd_{3.9} > Zn_{4.2} > Cu_{5.7} > Al_{5.9} > Fe_{6.4}$.

Увеличение pH на единицу в зоне смешения вызывает снижение концентраций Zn, Cu, Mn, Co в 1.5-1.7 раза, Al и Cd в 2 раза, и Fe в 5 раз. Максимальное концентрирование железа и алюминия в донных отложениях связано с формированием собственных минеральных фаз в результате гидролиза. Микроэлементы в ферригидритовых охрах образуют следующий ряд по убыванию концентраций: Mn > Cu > Ti > Cr > Zn > V > Pb > Sb > Cd. В гидроксидноалюминиевых осадках отмечаются в 2–3 раза более высокие содержания халькофильных элементов.

4.3.2. Карабашская ГТС

Вода на техногенном участке руч. Рыжий относится к сульфатно-хлоридному классу с высоким содержанием типоморфных для Карабашской геотехнической системы металлов – Fe (180 мг/л), Al (65 мг/л), Zn (65 мг/л), Mn (40 мг/л), Cu (30 мг/л):



Благодаря щелочному барьеру, значения pH воды на участке смешения с рекой Сак-Елга возрастают (pH=5.25), хотя сохраняется повышенное содержание тяжелых металлов, превышающие ПДК для водных объектов хозяйственно -питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК, ГН 2.1.5.1315-03) на 2-3 порядка (см. вкл., рис. 8).

При повышении pH в зоне смешения происходит гидролиз Fe и Al, начинают выпадать многочисленные гидроксидножелезистые охры и

гидроксиды Al, что наблюдается на участках замедленного течения. Значительная часть металлов сорбируется новообразованными гидроксидами, вследствие чего они выводятся из миграционного цикла. Содержание Al уменьшается в 1500 раз, Fe – в 3 раза, Cu – в 7 раз и Zn – в 5 раз. Часть металлов (Cu, Zn, Ni, Mn, Cd) продолжает мигрировать преимущественно в свободной ионной форме (50-70 %) и в виде нейтральных сульфатных комплексов CuSO_4^0 , ZnSO_4^0 (до 30 %). В результате сорбции подвижность металлов при переходе из донных осадков в раствор существенно снижается:

1) Рыжий ручей (pH=2.54): $(\text{Cd,Zn})_{1,2} > \text{Cu}_{1,4} > \text{Mn}_{1,6} > \text{Ni}_{1,8} > \text{Fe}_{3,4}$;

2) Зона смешения (pH=5.25): $\text{Cd}_2 > \text{Mn}_{2,1} > \text{Zn}_{2,2} > \text{Cu}_3 > \text{Fe}_{3,3} > \text{Ni}_4$.

Медь и цинк лучше удерживаются в составе донного осадка в зоне смешения. Высокое содержание сульфат-иона обуславливает образование сульфатных минералов в виде ярозита различного состава, базальюминита, урбанита и других соединений. Изменчивость физико-химических условий определяет формирование/растворение и изменение минеральных фаз на гидрохимическом барьере в реке Сак-Елга. На примере гетита в кислом ручье показано, что при смешении с рекой он переходит ферригидрит (см. вкл., рис. 9). По данным электронно-сканирующей микроскопии в тяжелой фракции донных отложений Карабашской промзоны обнаружены сульфидные минералы: пирит с включениями халькопирита, сфалерит (которые являются дополнительным источником металлов), а также алюмосиликаты. Среди вторичных минералов – гидроксиды железа в виде каемок вокруг пирита с примесями Mo, Mn, Ti, V.

Для железа определяющим фактором в снижении его концентрации в воде Карабашской ГТС является щелочной барьер, формирующийся при повышении значений водородного показателя. В результате гидролиза происходит выпадение в осадок гидроксидов железа (pH выпадения 2.48–4.50 (Перельман, 1975)). Концентрирование Cu, Zn, Pb, Ni, Co в донных отложениях объясняется их сорбцией на гидроксидах железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При оценке экогеохимического влияния дренажных потоков на окружающую среду основное внимание во всем мире уделяется *кислым дренажным потокам*, в западной литературе называемым acid mine drainage (AMD). Полученные нами результаты показали, что, несмотря на различную кислотность рудничных потоков (pH от 2.54 до 8.17), содержание тяжелых металлов и сульфатов в них может достигать

высоких значений и представлять реальную угрозу для экосферы. В настоящее время проблеме формирования нейтральных рудничных вод уделено недостаточное внимание, однако, такой тип дренажа также может вызывать негативные экологические последствия. Результаты исследования нейтрального техногенного потока (на примере ручья Екатерининский) показали, что окислительная обстановка в источнике дренажа и длительный контакт подземных вод с сульфидным веществом, обуславливают высокую минерализацию и высокие концентрации тяжелых металлов в воде.

Зона контакта техногенных потоков с речными водами – это динамически неравновесные системы, для которых характерно формирование геохимических барьеров различного типа – щелочно-кислотных, гидроксидных, сорбционных. Наиболее показательная смена физико-химических условий и химических форм нахождения металлов в системе «*рудничный дренаж - природный водоем*» идет при смешении кислых водотоков с природными реками. Здесь задействованы как минимум сразу два геохимических барьера – щелочной и сорбционный.

Определение форм нахождения металлов и индексов насыщения минералов в растворе посредством модельных расчетов может объяснить и дать прогнозную оценку процессам, развивающимся в отвалах действующих и отработанных месторождений. В частности, нахождение металлов Zn и Cu в воде в виде акваионов позволяет предположить, что в данных условиях основным механизмом их осаждения будет сорбция на гидроокислах и/или глинистых минералах, а не формирование нерастворимых вторичных соединений. Образование взвеси минералов и фаз регулируется подвижными физико-химическими условиями и формами нахождения элементов в растворах. Система «твердое – раствор» в дренажных ручьях и зонах их влияния неустойчива, возможен легкий переход элементов из взвеси в раствор и обратно.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах

1. **Корнеева, Т.В.** Геохимическая характеристика механизма взаимодействия нейтрального техногенного потока с природными водами Салаирского рудного поля [Текст] / Т.В. Корнеева // Химия в интересах устойчивого развития. Т.18. - 2010. - № 2. - С. 197-208.

2. **Леонова, Г.А., Богущ, А.А., Бобров, В.А., Бадмаева, Ж.О., Корнеева, Т.В.** Химические формы тяжелых металлов в рапе соляного озера Большое Яровое, оценка их биодоступности и экологической опасности [Текст] / Г.А. Леонова, А.А. Богущ, В.А. Бобров, Т.В. Корнеева // Экология промышленного производства. - 2006. - №2. - С. 39-46.

Материалы в сборниках научных конференций

3. **Корнеева, Т.В.** Система «рудный дренаж-природный водоем»: характеристика и механизм взаимодействия (на примере Блявинского месторождения,

г. Медногорск) [Текст] / Т.В. Корнеева // Проблемы геологии и освоения недр: Сборник научных трудов XIV Международного научного симпозиума имени академика М.А.Усова студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2010. - С. 300-303.

4. Аминов, П.Г., **Корнеева, Т.В.** Использование методов дендрохронологии для установления периодов и объёмов техногенного воздействия на экосистему [Электронный ресурс] / П.Г. Аминов, Т.В. Корнеева // Четвертая Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле ИГМ СО РАН, Новосибирск, 1-3 декабря 2008. – 3 с. - Режим доступа: <http://sibconf.igm.nsc.ru/pub/am.pdf>, свободный.

5. **Корнеева, Т.В.** Геохимическая характеристика процесса взаимодействия техногенных дренажных потоков с природными водами [Текст] / Т.В. Корнеева // Проблемы геологии и освоения недр: Сборник научных трудов XII Международного симпозиума имени академика М.А.Усова студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2010. - С. 259-261.

6. **Корнеева, Т.В.**, Леонова, Г.А. Экогеохимическая оценка загрязнения ртутью соляного озера Большое Яровое Алтайского края [Текст] / Т.В. Корнеева // Шестое Сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: материалы совещания / Под ред. М.В. Кабанова. - Томск, 2005. - С. 321-324.

7. **Корнеева, Т.В.**, Леонова, Г.А. Оценка экологического состояния оз. Большое Яровое (Алтайский край) по геохимическим критериям [Текст] / Т.В. Корнеева // Современные аспекты экологии и экологического образования: Материалы Всероссийской научной конференции 19-23 сентября 2005 года. – Казань: Казанский Государственный университет, 2005. - С. 238-240.

8. **Корнеева, Т.В.** Геохимические параметры фонового состояния соляных озер Алтайского края (Кулундинское, Малое Яровое) [Текст] / Т.В. Корнеева // Материалы X Международной экологической студенческой конференции "Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ". - Новосибирск: НГУ, 2005. - С. 63-64.

9. **Корнеева, Т.В.** Эколого-геохимическая характеристика взаимодействия кислых дренажных потоков с природными водами [Текст] / Т.В. Корнеева // Школа экологической геологии и рационального недропользования: тез. докл. Межвуз. молод. научн. конф. 28 мая - 1 июня 2007 г., Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург, 2007. - С. 153-154.

Технический редактор Е.В.Бекренёва

Подписано в печать 30.04.2010

Формат 60х84/16. Бумага офсет № 1. Гарнитура Таймс

Печ. л. 0,9. Тираж 100. Зак. № 47

ИНГГ СО РАН, ОИТ, пр-т Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

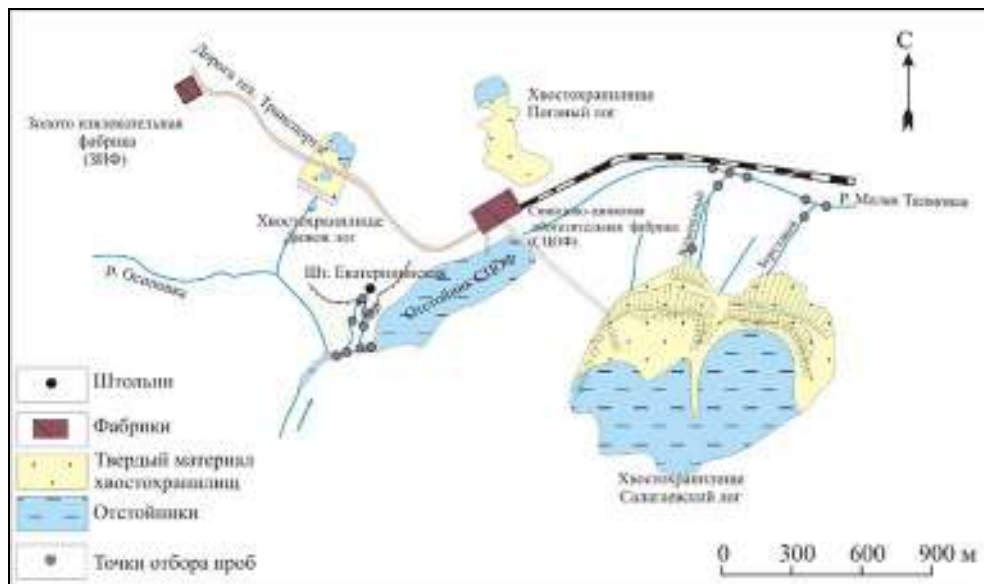


Рис. 1. Схема расположения точек опробования воды и донных отложений на территории Салаирской ГТС

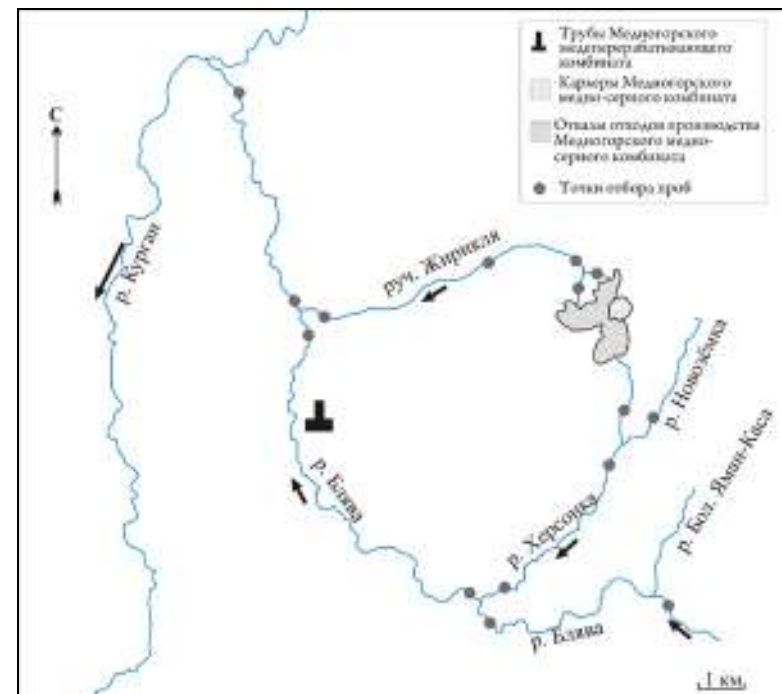


Рис. 2. Схема расположения точек опробования воды и донных отложений на территории Медногорской ГТС



Рис. 3. Схема расположения точек опробования воды и донных отложений на территории Карабашской ГТС

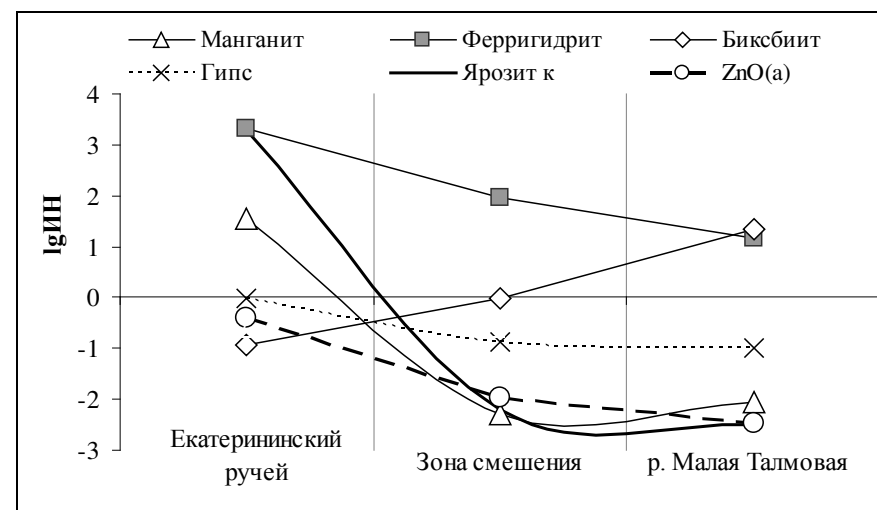


Рис. 4. Изменение индексов насыщения (ИН) минеральных фаз в воде Салаирской ГТС

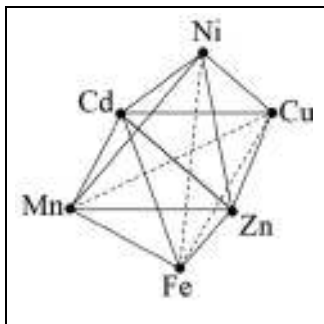


Рис. 5. Корреляционная диаграмма взаимосвязи элементов в донных осадках ручьев.
Примечание: количество анализов – 15; сплошной линией показаны связи, коэффициенты корреляции которых превышают $\alpha = 0.99$, пунктирной линией - $\alpha = 0.95$.

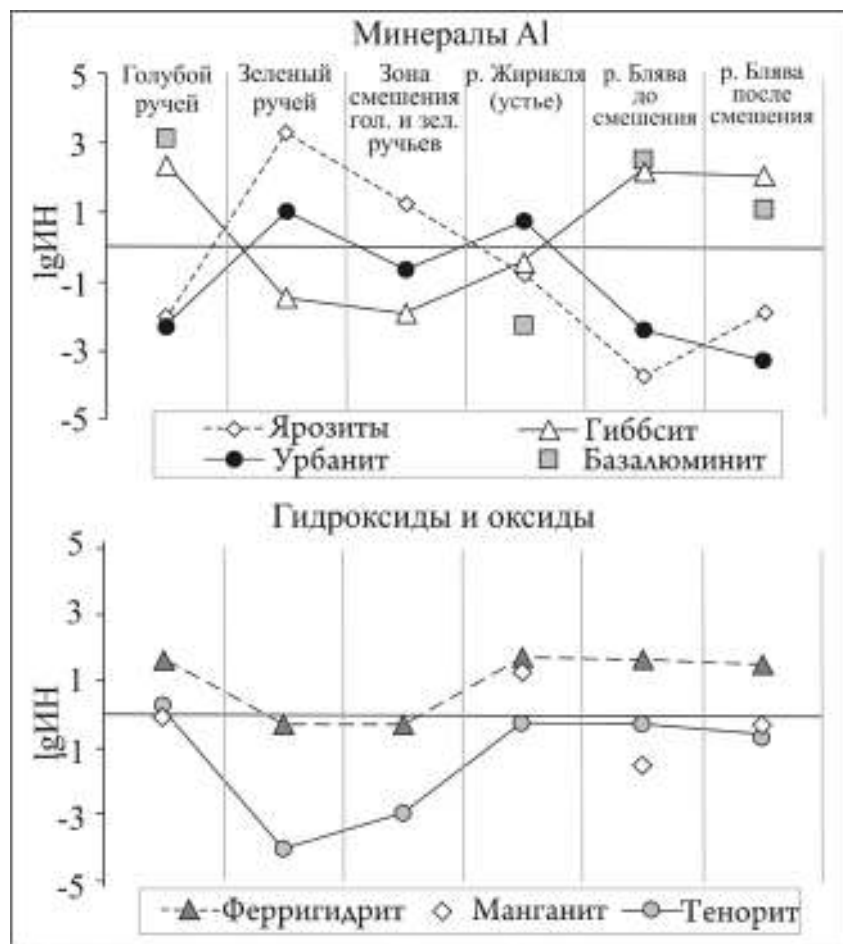


Рис. 6. ИН вод Медногорской ГТС по отношению к минеральным фазам

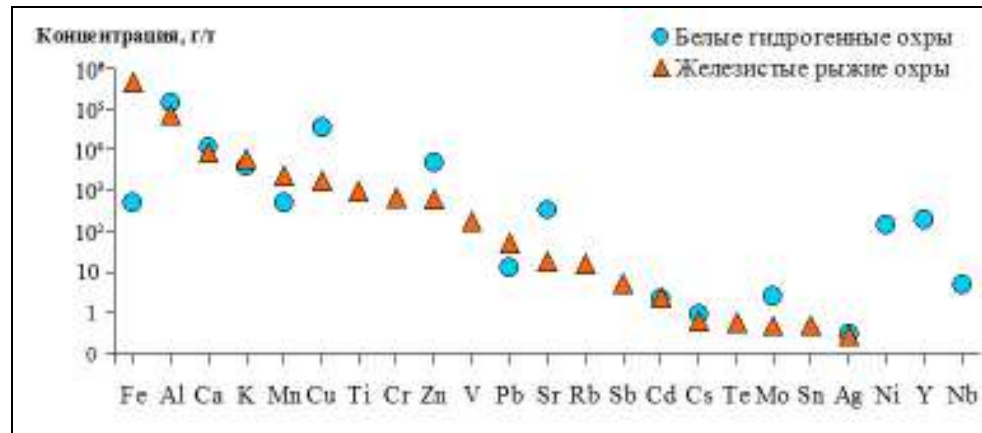


Рис. 7. Элементный состав суспензионных охр из дренажных вод Блявинского месторождения

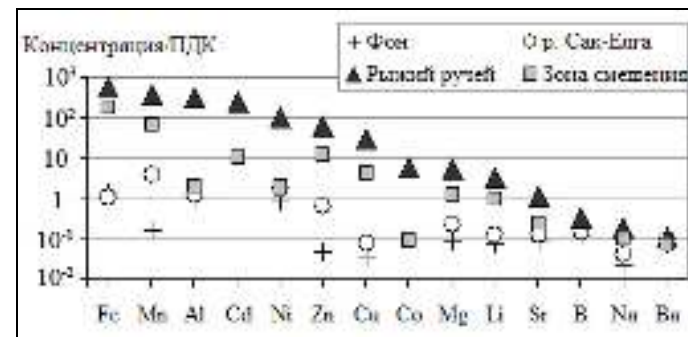


Рис. 8. Элементы 2-го и 3-го класса опасности в поверхностной воде Карабашской ГТС

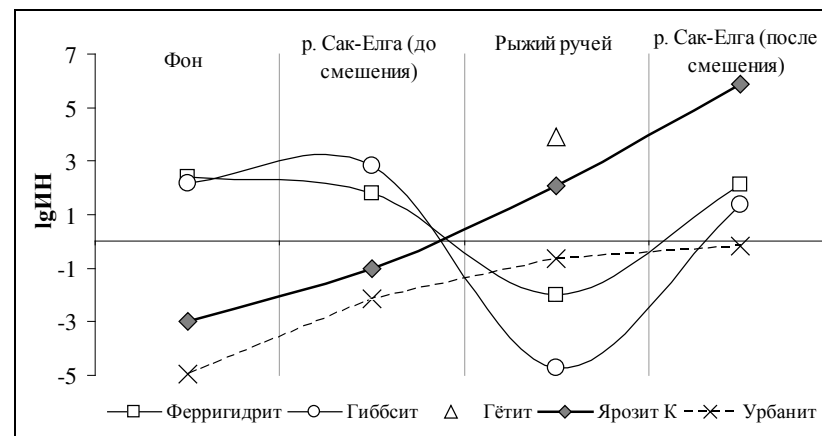


Рис. 9. Изменение ИН минеральных фаз в воде Карабашской ГТС