

УДК 504.4.054

Геохимическая характеристика механизма взаимодействия нейтрального техногенного потока с природными водами Салаирского рудного поля

Т. В. КОРНЕЕВА

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: tvkorneeva@gmail.com

(Поступила 06.08.09; после доработки 18.01.10)

Аннотация

Проведено геохимическое исследование руч. Екатерининский, дренирующего Салаирское рудное поле из законсервированной штольни (г. Салаир, Кемеровская обл.). Определено изменение валового состава концентраций элементов в воде и донных отложениях в изучаемом ручье, р. Малой Талмовой и их зоне смешения. Рассчитаны модельные химические формы нахождения элементов и индексы насыщения минеральных фаз в растворе. Выявлены основные механизмы осаждения элементов на гидрогеохимическом барьере. Показано, что при взаимодействии вод ручья и реки в зоне смешения существенно изменяется основной ионный состав, снижаются концентрации тяжелых металлов, но уровень фоновых значений не достигается. Основные формы нахождения цинка (как приоритетного для данной системы загрязнителя) в поверхностной воде руч. Екатерининский – это сульфатные и аквазированные комплексы. В воде и донных отложениях р. Малой Талмовой цинк представлен преимущественно акваионами и карбонатными комплексами. На всех участках опробования железо находится в виде гидроксидных комплексов, что подтверждено расчетными индексами насыщения. Последние показали, что воды ручья и реки пересыщены по отношению к гетиту FeOOH и ферригидриту $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые способствуют сорбции и соосаждению ряда тяжелых металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, зона смешения, рудничные воды, химические формы нахождения элементов, индексы насыщения

ВВЕДЕНИЕ

Одну из главных проблем, связанных с горнодобывающей промышленностью и характерных для различных стран, представляют дренирующие и сезонные потоки из действующих и отработанных шахт с высоким содержанием металлов, сульфатов и других компонентов [1, 2]. Критическое влияние на миграцию тяжелых металлов, выщелачиваемых в зонах окисления из вещества отвалов рудно-породной массы или отходов обогащения руд, оказывают процессы смешения с природными водами. Эффективность подобного рода геохимических барьеров определяется контрастностью составов транспортирующих потоков и буферными свойствами депонирующей среды. На примере нейтрального дре-

нажного руч. Екатерининский, расположенного в районе действия Салаирского горно-обогатительного комбината (ГОК, Кемеровская обл.) исследовано изменение содержания основных ионов и токсичных металлов в поверхностной воде и донных осадках. Нейтральный рудничный дренаж образуется, главным образом, в результате процессов окисления пирита и растворения карбонатов. Помимо этого на его формирование влияют такие процессы, как осаждение и растворение гидроксидов железа и его сульфатов, адсорбция растворенных металлов и др. [3].

Целью данной работы было количественное описание гидрохимических процессов при взаимодействии нейтрального дренажного потока с водой реки, включающее: 1) определение изменений валовых концентраций

компонентов, выносимых дренажным потоком; 2) выявление химических форм нахождения элементов в растворах и их трансформация в зонах смещения; 3) выявление механизмов осаждения элементов на гидрогеохимическом барьере.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован дренажный руч. Екатерининский, обнаруженный в пределах Салаирского рудного поля, которое объединяет несколько барит-полиметаллических месторождений. Ручей представляет собой выход шахтных вод из старинной законсервированной штольни Екатерининской и впадает в р. Малую Талмовую. Ручей неглубокий, его ширина варьирует от нескольких сантиметров до 2 м на некоторых участках. Русло ручья обильно покрыто рыжими охрами (рис. 1).

Общая характеристика рудного поля

Геологическое строение Салаирских барит-полиметаллических месторождений, расположенных в северо-восточной части Салаирского

кряжа, структура, морфология и вещественный состав руд подробно описаны в литературе [4–6]. Вмещающими породами рудного поля служат известняки и доломиты. Помимо кварца, полевых шпатов, слюд и карбонатов (до 15 %) в состав минералов в значительных количествах входит барит. Содержание сульфидов составляет 2–3 %, главным сульфидным минералом является пирит FeS_2 . Кроме того, присутствуют сфалерит, галенит, халькопирит, тетраэдрит, содержание которых на порядок меньше. На Салаирском рудном поле интенсивно развита зона окисления, обуславливающая выделение двух типов руд: барит-полиметаллических и окисленных барит-полиметаллических руд с попутной золотосеребряной минерализацией.

Фоновое озеро Салаирского рудного поля

В качестве фоновой точки выбрано искусственное Гавриловское водохранилище, созданное путем запруживания р. Гавриловки в 5 км севернее г. Салаир. Водохранилище расположено на известняковом основании

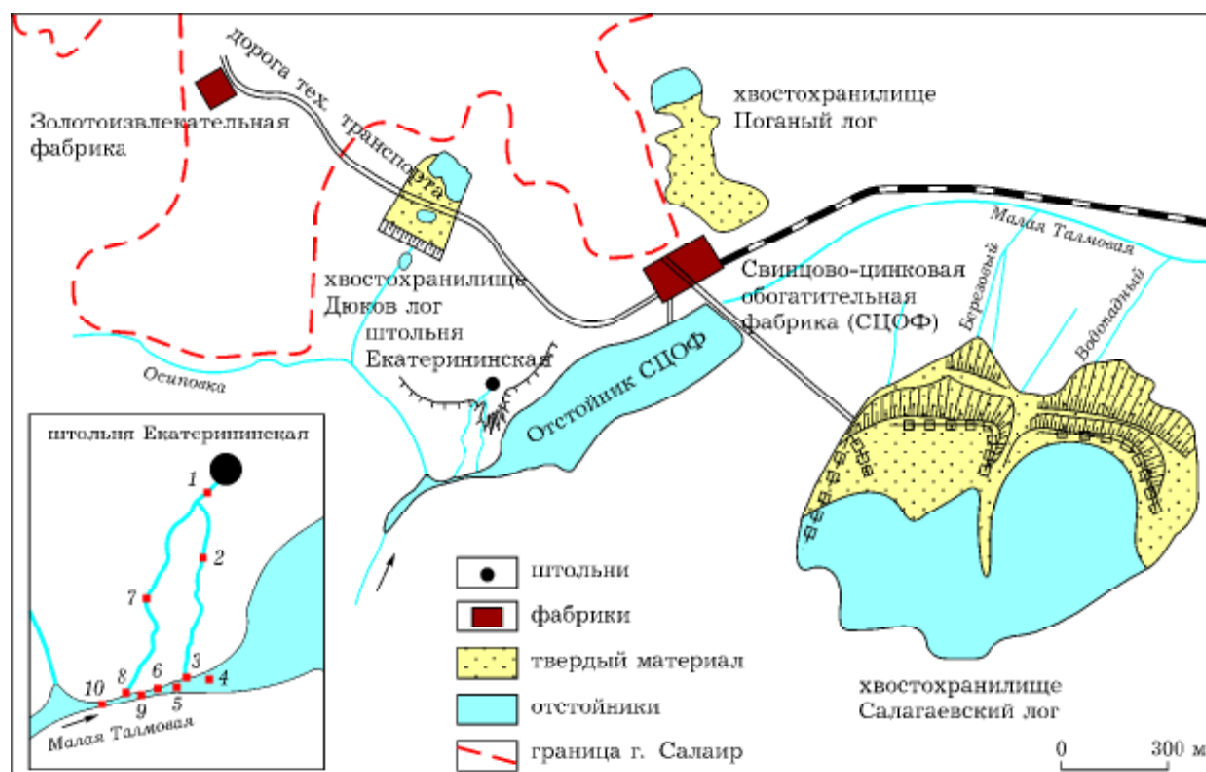


Рис. 1. Карта-схема расположения руч. Екатерининский с точками отбора проб.

(нижнекембрийские известняки гавриловской свиты), удалено от промышленных площадок и в наименьшей степени испытывает техногенное воздействие карьеров и обогатительных фабрик. Вода Гавриловского водохранилища слабощелочная (рН 7.9) и по классификации О. А. Алекина [7] относится к гидрокарбонат-сульфатному классу, кальций-магниевого типа. Состав воды по формуле Курлова имеет вид:

$$M_{0.45} \frac{\text{HCO}_3^- 52 \text{SO}_4^{2-} 31 \text{Cl}^- 17}{\text{Ca}^{2+} 70 \text{Mg}^{2+} 21 \text{Na}^+ 9} \text{pH } 7.9$$

Несмотря на то что Гавриловское водохранилище не имеет видимой связи с месторождениями рудного поля, в его воде существенно превышены концентрации практически всех определенных элементов по сравнению с усредненными данными для речной воды [9] (табл. 1). Более того, содержание четырех элементов – кадмия, никеля, сурьмы и мышьяка – превышает ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [8].

Полевое опробование воды и донных осадков фонового водохранилища и руч. Екатеринбургского проведено в летний период с 2006 по 2008 гг. Поверхностную воду отбирали в пластиковые контейнеры в слое толщиной 5–10 см непосредственно в устье дренажного ручья, в зоне смешения и на некотором уда-

лении от нее вниз и вверх по течению р. Малой Талмовой. Воду из фонового водоема также отбирали в пластиковые контейнеры в слое толщиной 5–10 см. Пробы фильтровались на месте через фильтр 0.45 мкм и консервировались очищенной HNO_3 для последующего элементного анализа. Определение содержания металлов в водных образцах проводилось атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) (аналитик С. Ф. Нечепуренко). В полевых условиях методом прямой потенциометрии с использованием комбинированного стеклянного электрода определяли рН, с помощью платинового электрода – E_h , хлорсеребряного электрода – содержание хлорид-ионов. Содержание сульфат-иона определяли турбидиметрическим методом по стандартной методике (РД 52.24.405–95). Концентрацию гидрокарбонат-иона определяли по методике титрования соляной кислотой (РД-5.3.04–96).

Донные осадки дренажных ручьев отбирались с помощью пластикового пробоотборника, пробы высушивались и измельчались до размера <0.1 мм. После тщательной гомогенизации и многократного квартования из каждой пробы отбирались навески 30 мг и спрессовывались в таблетки 10 мм на прессе под давлением 100 кг/см². Содержание элементов определяли с использованием РФА-

ТАБЛИЦА 1

Данные по составу воды Гавриловского водохранилища, средним значениям концентраций элементов для речной воды ($[\text{Me}]_{\text{cp}}$) и ПДК, мг/л (рН_{фон} 7.9)

Компонент	Фон	$[\text{Me}]_{\text{cp}}^*$	ПДК [8]	Компонент	Фон	$[\text{Me}]_{\text{cp}}^*$	ПДК [8]
Cl^-	45	7.8	350	Zn	0.01	0.02	1
SO_4^{2-}	110	11	500	Cu	0.003	0.007	1
NO_3^-	04	н. д.	н. д.	Co	н. о.	0.0001	0.1
HCO_3^-	240	н. д.	н. д.	Ni	0.096	0.0003	0.02
Na	5.7	6.3	200	Pb	0.009	0.001	0.01
K	0.78	2.3	н. д.	Cd	0.02	0.00001	0.001
Ca	44	15	н. д.	Rb	0.013	0.001	0.1
Mg	8.0	4.1	50	Sr	0.2	0.07	1
Fe	0.03	0.04	0.3	Sb	0.02	0.0001	0.005
Al	н. о.	0.05	0.2	As	0.03	0.002	0.001
Mn	0.006	0.007	0.1	Ba	0.07	0.02	0.7

Примечание. н. о. – не обнаружено, н. д. – нет данных.

*Средние значения концентраций элементов для речных вод по данным [9].

СИ на станции элементного анализа на базе синхротронного излучения ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (аналитик Ю. П. Колмогоров). Чувствительность определения элементов составляет 0.1 г/т, относительное стандартное отклонение метода 20 %.

Химические формы нахождения металлов в растворах определялись с помощью термодинамических расчетов с использованием программы WATEQ4F [10]. Одновременно рассчитывались индексы насыщения (ИН), указывающие на потенциальную недосыщенность или пересыщенность раствора по отношению к различным минеральным фазам. Расчет величины ИН основан на данных анализа водных проб или модельного раствора, а также измеренных или оцененных физико-химических параметров, таких как E_h , pH и др.

Имеется несколько подходов для оценки уровня загрязненности поверхностных вод. Наиболее распространенный из них – сопоставление полученных данных по содержанию тяжелых металлов в воде с кларковыми значениями концентраций элементов для речных вод, фоновыми концентрациями, ПДК. В нашем случае коэффициент концентрации изучаемого элемента в поверхностной воде (K) представляет собой отношение концентрации элемента в воде ($[Me]_{\text{проба}}$) к его фоновому значению ($[Me]_{\text{фон}}$):

$$K_{\text{загр}} = [Me]_{\text{проба}}/[Me]_{\text{фон}}$$

Для оценки подвижности элементов в системе вода – донный осадок использован коэффициент распределения $K_{\text{распр}}$, который определяется как [11]

$$K_{\text{распр}} = \lg [Me]_{\text{тв}}/[Me]_{\text{р-р}}$$

где $[Me]_{\text{тв}}$, $[Me]_{\text{р-р}}$ – концентрации элемента в твердом веществе донного осадка и в растворе соответственно. При этом чем меньше значение $K_{\text{распр}}$, тем мобильнее элемент в системе.

Концепция подвижности тяжелых металлов в системе раствор – твердое вещество предполагает оценку потока различных форм тяжелых металлов из одной среды системы в другую под действием физико-химических процессов и факторов, усиливающих или ингибирующих этот направленный поток (так называемых барьерных) [12]. В числе ингибирующих факторов необходимо отметить физические процессы адсорбции тяжелых

металлов на частицах донных отложений (или взвешенного вещества).

Для характеристики загрязнения донных отложений использовались отношение содержания химических элементов к фоновому (ПДК) и суммарный показатель загрязнения (Z_c), который определяется по формуле [13]

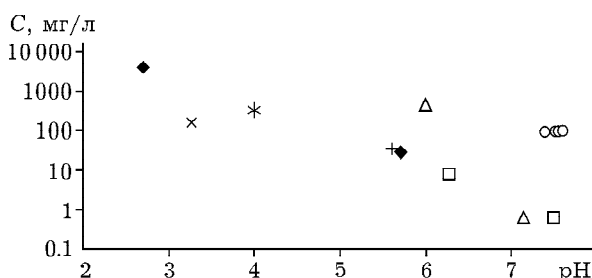
$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - 1)$$

где K_c – коэффициент концентрации элемента в донных осадках; n – число учитываемых элементов с $K_c > 1.5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание тяжелых металлов в воде дренажных ручьев зависит от ряда физических и химических параметров. Так, в зависимости от кислотности растворов, состава руд, вмещающих пород и других параметров суммарное содержание тяжелых металлов в воде может достигать 4000 мг/л, а в некоторых случаях – десятков тысяч миллиграммов на литр (рис. 2).

В нашем случае суммарное содержание металлов в воде руч. Екатерининский при нейтр-



- ◆ Iberian Pyrite Belt, Rio Tinto Mine, Huelva, SW Spain [13]
- Руч. Екатерининский, Салаирское рудное поле, Россия
- △ Pecos mine Operable Unit, New Mexico [14]
- Imcheon Au-Ag mine, Korea [15]
- △ Gossan Creek, Murray Brook sulphide deposit, Canada [16]
- Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea [17]
- × Copperas Brook, Elizabeth Mine Site, Vermont, USA [18]
- * Halikoy mercury mine, Western Turkey [19]
- + Debed River, Armenia [20]

Рис. 2. Диаграмма суммарных концентраций металлов в растворе в зависимости от величины pH для различных шахтных дренажей мира.

ральных значениях рН достигало 90–95 мг/л, что сопоставимо с данными для слабокислых рудничных вод в Мексике, Испании и Армении. В то же время для нейтральных вод ручьев, дренирующих сульфидные отложения в Канаде и золотосеребряные руды в Корее, эта величина составляет около 0.6 мг/л.

Состав воды

Поверхностная вода руч. Екатерининский характеризуется нейтральным значением рН (7.4–7.6) и по ионному составу относится к техногенному сульфат-магний-кальций-цинковому типу с высокой минерализацией. В составе воды преобладают катионы Са (280–290 мг/л) и Mg (265–275 мг/л). Высокое содержание цинка и марганца в воде позволяет отнести их к макрокомпонентам (табл. 2). Основной анион – сульфат-ион SO_4^{2-} (10 000–10 900 мг/л), определяющий повышенную минерализацию воды ручья (11 г/л). Состав воды по формуле Курлова:

$$M_{11} \frac{SO_4^{2-} 99Cl^- 1}{Mg^{2+} 58Ca^{2+} 34Zn^{2+} 5Mn^{2+} 3} pH 7.5$$

Главным источником сульфатов в поверхностных водах служат процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов. Суммарное содержание тяжелых металлов в растворе (Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, Co) варьирует от 91 до 96 мг/л, а сами элементы можно ранжировать следующим образом: Zn > Mn > Cd > Co > Ni > Cu.

В воде руч. Екатерининский преобладающий элемент-загрязнитель – цинк, содержание которого составляет 60–64 мг/л. Следует отметить, что, по сравнению с данными исследований, проведенных ранее на этом участке [22], концентрация цинка уменьшилась в 1.5 раза. Скорее всего, это обусловлено сорбцией ионов цинка на гидроксидах железа. Содержание марганца в воде ручья превышает ПДК в 300 раз, кадмия – в 400 раз. Столь высокие значения содержания этих элементов, безусловно, указывают на антропогенный характер их поступления.

Высокое содержание цинка и марганца в поверхностной воде руч. Екатерининский обусловлено минеральным составом руд Салаирского рудного поля. Цинк поступает в воду в результате растворения сульфидных

ТАБЛИЦА 2

Химический состав проб воды дренажного ручья, зоны смещения и реки, мг/л

Компонент	руч. Екатерининский				Зона смещения			р. Малая Талмовая		
	Ек-1	Ек-2	Ек-3	Ек-7	Ек-4	Ек-8	Ек-9	Ек-5	Ек-6	Ек-10
рН	7.5	7.5	7.6	7.4	7.5	7.4	7.6	7.7	7.7	7.8
SO_4^{2-}	10 000	10 900	5550	5800	1100	1150	750	25	15	10
HCO_3^-	006	008	007	007	001	012	115	140	170	190
Cl^-	37	35	25	40	23	20	15	20	17	93
Ca^{2+}	280	300	280	290	65	65	62	65	60	60
K^+	55	57	58	55	17	17	18	19	27	16
Mg^{2+}	260	280	270	270	87	88	77	91	79	80
Na^+	14	14	15	14	73	73	73	80	92	71
Si	86	70	67	72	60	60	61	61	67	60
$Fe_{общ}$	09	02	002	004	004	004	001	001	001	001
Mn	31	32	31	29	002	005	0003	0003	0002	0002
Zn	61	63	64	62	06	06	008	04	005	02
Cu	001	001	0008	0005	0007	0004	0005	0007	001	0007
Co	02	02	02	02	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cd	04	04	04	04	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ba	006	003	003	006	012	013	012	011	013	012

минералов, оставшихся после отработки старинной штольни (сфалерита, цинкита, смитсонита), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик. Поступление в поверхностные водотоки марганца, преимущественно в виде сульфата, связано с его выщелачиванием из породообразующих минералов.

Поверхностная вода в зоне смешения руч. Екатерининский и р. Малой Талмовой характеризуется резким снижением минерализации в связи с уменьшением концентрации сульфат-иона (740–1150 мг/л), по ионному составу относится к сульфатному классу, кальций-магниевому типу. В свою очередь, с уменьшением содержания сульфат-ионов резко снижаются и концентрации тяжелых металлов. Суммарное содержание растворенных тяжелых металлов составляет 0.8 мг/л.

$$M_{1.3} \frac{SO_4^{2-} 95Cl^{-} 5}{Ca^{2+} 69Mg^{2+} 15Na^{+} 14K^{+} 2} pH 7.6$$

Поверхностная вода р. Малой Талмовой по химическому составу относится к гидрокарбонат-сульфатному классу, кальций-магни-натриевому типу, минерализация составляет 0.5 г/л. Суммарное содержание тяжелых металлов (Cd, Cu, Mn, Zn) в растворе равно 0.06–0.4 мг/л.

$$M_{0.5} \frac{HCO_3^{-} 56SO_4^{2-} 36Cl^{-} 8}{Ca^{2+} 68Mg^{2+} 15Na^{+} 15K^{+} 2} pH 7.8$$

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты корреляции между элементами в поверхностной воде руч. Екатерининский, зоны смешения

	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Ca	-0.930								
Cd	-0.585	0.858							
Co	-0.501	0.962	0.946						
Cu	-0.468	0.370	-0.544	-0.795					
Fe	-0.456	0.563	0.186	0.197	0.396				
K	-0.848	0.945	0.661	0.406	0.518	0.554			
Mg	-0.935	0.996	0.886	0.965	0.316	0.555	0.919		
Mn	-0.940	0.968	0.674	0.679	0.426	0.559	0.887	0.969	
Na	-0.852	0.943	0.940	0.848	0.221	0.489	0.927	0.947	0.894
Ni	-0.445	0.419	0.135	0.277	0.112	0.631	0.370	0.430	0.291
Si	0.071	-0.006	0.682	0.861	-0.752	0.057	-0.134	0.060	-0.062
Sr	-0.937	0.979	0.720	0.701	0.425	0.537	0.928	0.975	0.992
Zn	-0.903	0.918	0.594	0.594	0.380	0.505	0.810	0.926	0.986

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения при $\alpha \geq 0.99$, курсивом – при $\alpha \geq 0.95$.

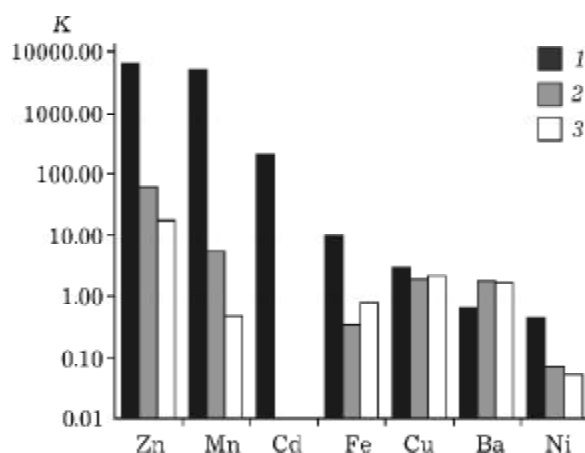


Рис. 3. Данные по коэффициенту концентрации тяжелых металлов (K_c) в поверхностной воде руч. Екатерининский (1), зоны смешения (2) и р. Малой Талмовой (3).

Таким образом, относительно высокое содержание в воде р. Малой Талмовой сульфатов свидетельствует о том, что она подвергается интенсивному техногенному воздействию.

Относительный коэффициент концентрации ($lg K_c$) используется для оценки превышения концентраций металлов в точке с техногенной нагрузкой над фоновым значением и отражает степень очистки вод, поступающих непосредственно в реку. Расчеты этого параметра для вод руч. Екатерининский показали, что наиболее высокие значения K_c характерны для Zn, Mn, Cd (рис. 3). Для воды зоны смешения наблюдается его заметное

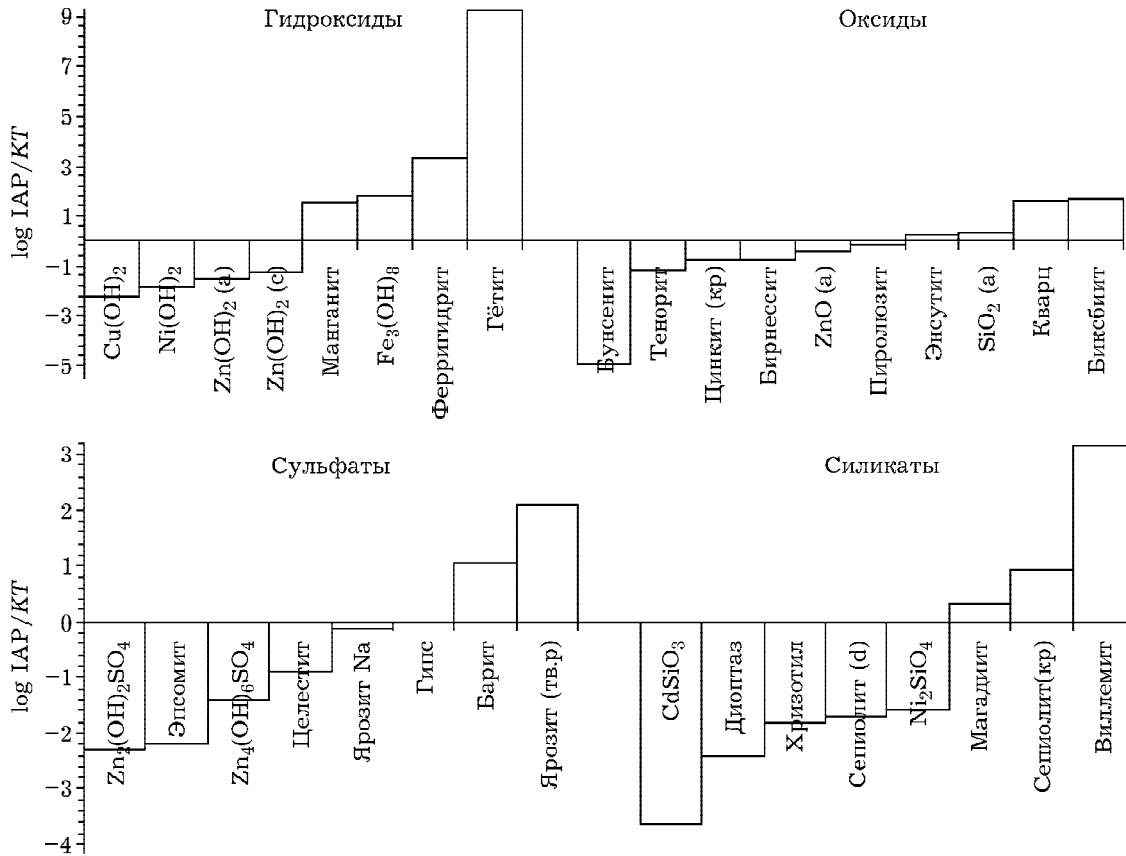


Рис. 4. Индексы насыщения минеральных фаз в поверхностной воде руч. Екатерининский.

и р. Малой Талмовой (число проб $n = 15$)

	Na	Ni	Si	Sr
0.225				
0.208		0.091		
0.933		0.229	-0.050	
0.842		0.151	-0.054	0.966

уменьшение, а для воды р. Малая Талмовая коэффициент концентрации тяжелых металлов достигает минимальных значений. Исключение составляет барий, величина K_c которого для вод зоны смешения и реки возрастает в 2–3 раза.

Основные химические формы нахождения металлов отражают изменение физико-химических условий в поверхностных водах и их основного ионного состава. Долевое соотношение химических форм нахождения металлов в воде ручья и зоне смешения различно. Как упоминалось ранее, в растворе руч. Екатерининский преобладает Zn (62–64 мг/л), который относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, в особенности сульфат и хлорид цинка [23]. Химические формы его нахождения представлены в основном сульфатными комплексами ($ZnSO_4^{0aq}$, $Zn(SO_4)_2^0$) и акваионами (Zn^{2+}) (табл. 3). В воде зоны смешения возрастает доля акваионов Zn

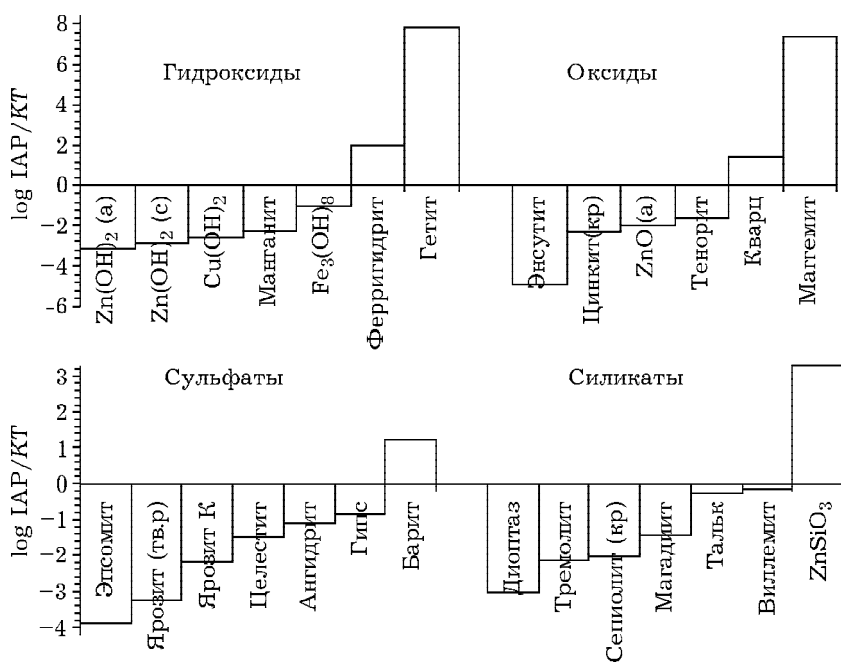


Рис. 5. Индексы насыщения минеральных фаз в поверхностной воде в зоне смешения.

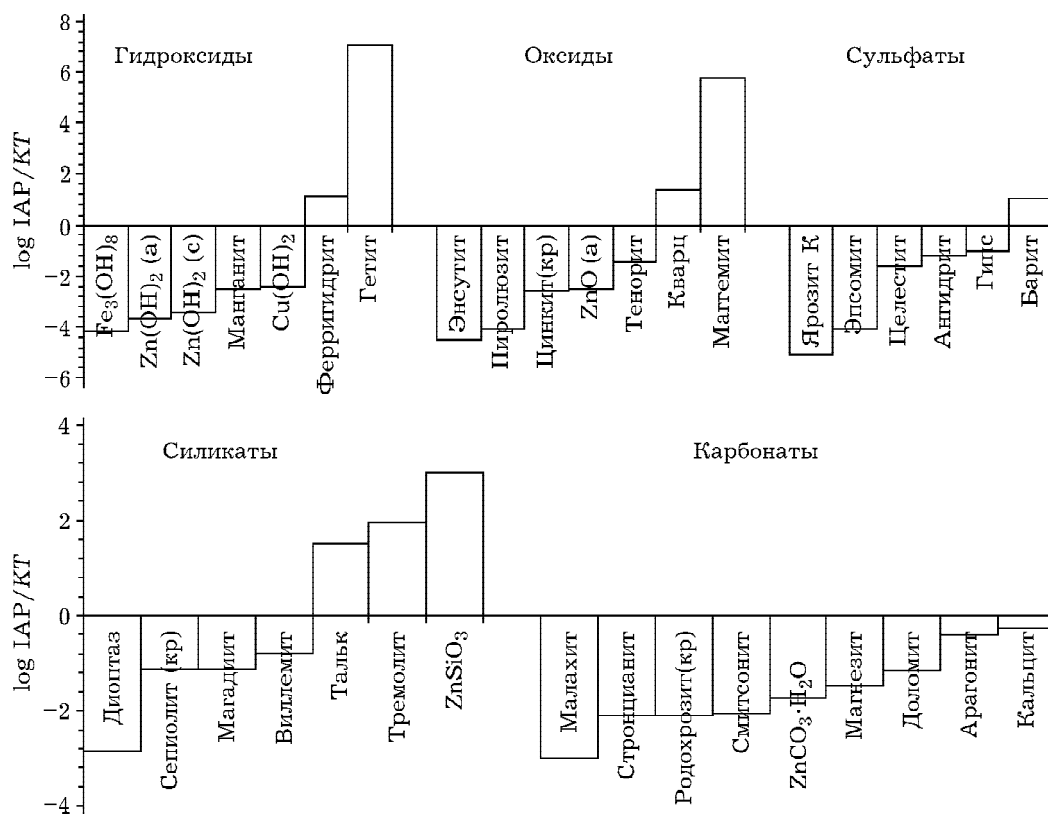


Рис. 6. Индексы насыщения минеральных фаз в поверхностной воде р. Малой Талмовой.

(55 %) и гидроксидных комплексов (1 %), в то время как доля сульфат-ионов практически не изменяется. При этом в воде р. Малой Талмовой (после впадения в нее ручья) цинк преимущественно находится в виде карбонатных соединений (50–60 %) и акваионов (35–50 %). Близкий по свойствам цинку кадмий в ручье образует в основном сульфатные комплексы (75–80 %), хотя доля его акваионов также значительна, а в реке она достигает 89 %. Железо (III) находится исключительно в виде гидроксидных комплексов. Химические формы меди – гидроксидная (66–86 %), сульфатная (16–17 %, в воде ручья), акваионная и гидрокарбонатная (после впадения ручья в реку). Марганец и никель в воде руч. Екатерининский представлены в виде акваионов и сульфатных комплексов. При впадении ручья в реку характерны гидрокарбонатные формы нахождения этих металлов в воде.

Основные химические формы бария в воде ручья – сульфатная (BaSO_4^0 , 81 %) и акваионы (Ba^{2+} , 19 %). В воде зоны смешения долевое распределение форм изменяется незначительно: возрастает доля акваионных (37 %) комплексов и снижается доля сульфатных (62–63 %). Образования нейтральных карбонатных комплексов не зафиксировано. В воде р. Малой Талмовой барий преобладает в виде акваионов (93–95 %), резко снижается доля сульфатных комплексов (2–5 %) и незначительно увеличивается доля нейтральных карбонатных комплексов (1.2–2.0 %).

Полученные результаты согласуются с данными работы [24], согласно которым, в дренажных водах зоны окисления с рН, близким к нейтральному, доминирующими формами нахождения металлов являются свободные ионы и сульфатные комплексы.

Термодинамические расчеты показали, что воды дренажного ручья, зоны смешения и реки пересыщены по отношению к гидроксидам железа (III). Ионы Fe^{3+} осаждаются в виде гетита FeOOH и ферригидрита $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образуя рыжие охры, покрывающие русло ручья (рис. 4–6). Осаждение ферригидрита происходит при $\text{pH} \geq 6$. Гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) может формироваться в нейтральных условиях или в случае, когда кислый раствор ($\text{pH} < 4$) с низким содержанием сульфатов (< 1000 г/л) нейтрализуется карбонатными водами [25].

Из сульфатов в воде руч. Екатерининский возможно формирование ярозитов, барита и гипса. Также рассчитанные значения ИН показали возможное образование оксидов, таких как маггемит Fe_2O_3 , биксбиит Mn_2O_3 , кварц SiO_2 , и силикатов Mg, Ca, Zn. Скорее всего, это должно приводить к формированию взвеси с последующим осаждением их в осадок.

Согласно данным [26], выпадение ярозита в осадок может происходить вследствие уменьшения значений рН вод. Кроме того, ярозит частично замещается гетитом при возрастании рН. Низкое содержание меди обусловлено высоким содержанием гидроксидов Fe, таких как гетит, на которых происходит сорбция ионов.

В воде зоны смешения наблюдается аналогичная картина, однако ярозит в данных условиях растворяется. Из оксидов в зоне смешения пересыщение раствора происходит лишь по отношению к маггемиту и кварцу, а из сульфатов – к бариту BaCO_3 (см. рис. 5).

Индексы насыщения карбонатов в воде р. Малой Талмовой до впадения в нее руч. Екатерининский равновесны по отношению к кальциту CaCO_3 и доломиту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. После впадения ручья в реку эти минералы растворяются в воде. Вместе с тем, воды реки до и после впадения в нее ручья все еще пересыщены по отношению к гидроксидам железа (III) (гетиту, ферригидриту, маггемиту), аморфному SiO_2 и оксиду Fe (маггемиту) (см. рис. 6).

Донные осадки

Макрокомпонентный состав донных осадков опробованных участков представлен Ca, Fe, K, Ti, Mn. При этом наибольшие концентрации в донных отложениях в руч. Екатерининский наблюдаются по Ca и Fe и в среднем составляют 3.4 и 15 % соответственно. Содержание K, Ti и Mn составляет 2.1, 1.3 и 0.45 % соответственно. В целом, макрокомпонентный состав во всех опробованных участках примерно одинаковый. Исключение составляет железо, содержание которого в донных осадках зоны смешения и реки уменьшается и составляет 2–6 %. Обнаружено высокое содержание в донных осадках тяжелых металлов. Превышения над фоновыми значениями зафиксированы для всех изуча-

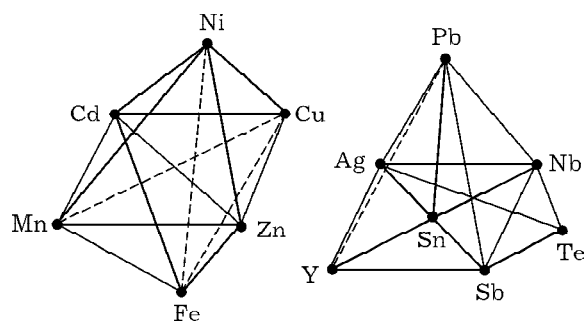


Рис. 7. Корреляционные диаграммы взаимосвязи элементов в донных осадках руч. Екатерининский, зоны смешения и р. Малой Талмовой.

емых элементов, особенно кадмия, и составляют для Cd – в 150–1000 раз, для Zn – в 70–500, для Ag – в 60–300, для Pb – в 30–125, для Sb – в 20–120 раз. Возможно, это связано с тем, что донные осадки способны накапливать элементы, и в первую очередь тяжелые металлы и их соединения.

Рассчитанные коэффициенты распределения довольно изменчивы. К весьма подвижным элементам, содержащимся в воде руч. Екатерининский ($K_{распр} = 1-3$), относятся Mn, Zn, Cd. Самые высокие значения этого параметра ($K_{распр} > 5$) характерны для Fe и Ni. Таким образом, предполагаемый ряд увеличения подвижности для системы донный осадок – поверхностная вода для руч. Екатерининский будет иметь следующий вид: Fe < Cu < Ni < Zn, Cd < Mn; для зоны смешения Fe < Mn < Cu, Cd < Zn; для р. Малой Талмовой – Fe < Mn < Zn < Cu < Ni.

Корреляционный анализ донных осадков выявил наличие двух групп, в которых элементы тесно связаны между собой (рис. 7). Отчетливо выделяются группы основных техногенных компонентов (Zn, Mn, Cd, Cu, Ni) и группы элементов-примесей (Y, Sb, Te, Sn, Ag, Nb, Pb). Кроме того, корреляционный анализ между элементами донных отложений и водой выявил значимую связь. Например, цинк и марганец в воде тесно связаны и имеют положительную корреляцию с K, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd в донных отложениях.

По результатам расчетов парной корреляции в поверхностной воде в опробованных точках выделяются различные ассоциации элементов со значимыми коэффициентами корреляции, которые характеризуют техно-

генное воздействие (см. табл. 3). Учитывая практически полную корреляцию железа и марганца в донных отложениях с тяжелыми металлами (рис. 7), можно утверждать, что осаждение этих элементов происходит совместно, в виде сорбированных ионов цинка, кадмия, меди и никеля на поверхности гидроксидов железа и марганца. При этом наиболее высокие коэффициенты корреляции имеют цинк и кадмий. Выявлена также взаимосвязь между элементами-примесями породообразующих минералов и халькофильными элементами Ag и Pb. Следовательно, в результате взаимодействия рудничных вод разрушается породная матрица, что сопровождается выносом из нее значительного количества химических элементов.

Полученные суммарные показатели загрязнения (Z_c) донных отложений по оценочной шкале Ю. И. Саета [13] соответствуют высокому уровню загрязнения. Максимальное значение Z_c для донных отложений (в руч. Екатерининский) составляет 172, минимальное (в р. Малой Талмовой) составляет 47.9. Основной вклад в загрязнение вносят (по убыванию) Cd, Zn, Ag, Pb и Sb.

Особенности перераспределения элементов в зоне смешения

Как правило, на гидрогеохимическом барьере протекают процессы разбавления, сорбции и формирования/растворения новообразованных минералов техногенного происхождения, что приводит к снижению концентрации тяжелых металлов в растворе. В нашем случае примером такого гидрогеохимического барьера является зона смешения вод руч. Екатерининский и р. Малой Талмовой, когда при впадении высокоминерализованного дренажа суммарное содержание тяжелых металлов в воде резко снижается. Помимо разбавления идут и процессы формирования/растворения твердых фаз. Образующийся в воде ручья манганит растворяется в воде зоны смешения и реки с получением биксбиита (оксида марганца). Сульфатные минералы ярозит и гипс также растворяются при слиянии вод ручья с рекой, при этом в воде реки образуются карбонатные минералы. Эти про-

цессы минералообразования обуславливают и изменение химических форм нахождения элементов в растворе.

Сульфатные комплексы цинка в зоне смешения уменьшаются за счет увеличения доли акваионов, и в р. Малой Талмовой их содержание уменьшается за счет появления гидрокарбонатных и карбонатных комплексов. Активное уменьшение содержания цинка при смешении вод обусловлено сорбцией ионов на гидроксидах железа, и этот механизм является преобладающим в удалении его из раствора [27, 28]. Химические формы нахождения марганца подтверждают техногенное происхождение данного элемента. Напомним, что преобладающими химическими формами нахождения марганца в руч. Екатерининский являются сульфатная (55 %) и свободной ионной (45 %), а в воде реки происходит снижение доли сульфатных форм за счет появления карбонатных и гидрокарбонатных комплексов.

Резкое снижение концентраций Zn и Cd в воде руч. Екатерининский в зоне смешения согласуется с данными работы [29], автор которой пришел к выводу, что мышьяк и свинец более эффективно адсорбируются из раствора при низких значениях pH, тогда как цинк, кадмий и никель адсорбируются при реакции среды раствора, близкой к нейтральной.

Увеличение концентрации бария в растворе в зоне смешения и реке можно объяснить тем, что поступление тяжелых металлов в русло р. Малой Талмовой происходит как от точечных (дренажные потоки и прямой неконтролируемый сток с СЦОФ, где перерабатываются барит-полиметаллические руды), так и от площадных (дренажные потоки и фильтрация растворов из талмовских песков) источников загрязнения. Вероятно, смена химических форм бария на более подвижные хлоридные комплексы также обуславливает увеличение его концентрации в воде русла реки (т. е. происходит смена лигандов), хотя термодинамическое моделирование не выявило наличия хлоридных форм бария.

Установлены высокие концентрации металлов в донных осадках, причем металлы находятся не в виде собственных фаз, а как сорбированные формы на гидроксидах железа. Об этом свидетельствует тот факт, что только соединения цинка (силиката Zn_2SiO_4)

характеризуются высокими значениями ИН в донных осадках устья руч. Екатерининский. Донные осадки в зоне смешения и далее в реке характеризуются резким снижением содержания железа, цинка, кадмия и меди, в то время как содержание свинца и сурьмы остается высоким. Несмотря на то что в воде ручьев содержание этих элементов было низким (ниже предела обнаружения), их накопление в донных осадках свидетельствует об интенсивном выносе и устойчивой миграционной способности. Для руч. Водопадный и Березовый, дренирующих из хранилища Салагаевский Лог, ранее было показано, что основная форма миграции свинца в условиях дренажной разгрузки – это взвесь [30]. Очевидно, что в руч. Екатерининский преобладает эта же форма, что определяет формирование протяженных аномалий свинца при постепенном осаждении взвешенных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дренажный руч. Екатерининский представляет собой высокоминерализованный сульфатный раствор, формирующий новый тип техногенных вод. Ввиду высокого содержания в нем Zn и Mn (3 и 5 % от общего долевого содержания соответственно) эти металлы можно отнести к числу макрокомпонентов в данной системе.

В зоне смешения речных и техногенных вод поведение микроэлементов определяется процессами разбавления, формированием/растворением минеральных фаз и сорбционным барьером, благодаря чему металлы выводятся из миграционного потока за короткое время. Основным фактором техногенного седиментогенеза – перенасыщение минеральными фазами вод рассолов и образование вторичных минералов техногенного происхождения.

Показано, что ассоциации техногенных элементов в транспортирующей и депонирующих средах отражают геохимические особенности пород и руд. Обильное выпадение гидроксидов железа, сорбирующих на себе Mn, Cu, Cd, Zn и другие элементы, подтверждается рассчитанными значениями индекса насыщения и коэффициента распределения. Расчеты коэффициентов концентрации и сум-

марного показателя загрязнений донных отложений подтверждают тезис о том, что действующие и закрытые горнодобывающие районы представляют собой территории с высоким риском экологических катастроф. Загрязнение донных отложений р. Малой Талмовой, сохраняющееся в течение длительного времени, представляет несомненную опасность, поскольку может привести ко вторичному загрязнению поверхностных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Banks D., Younger P. L., Arnesen R.-T., Iversen E. R., Banks S. B. // *Environ. Geology*. 1997. Vol. 32, No. 3. P. 157–174.
- 2 Pulles W., Banister S., Biljon M. Van. The Development of Appropriate Procedures towards and after Closure of Underground Gold Mines from a Water Management Perspective. Report No. 1215/1/05. Water Research Commission. Pretoria, 2005.
- 3 Nordstrom D. K., Alpers C. N. // *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology*. 1999. 6A. P. 133–160.
- 4 Лапухов А. С. Зональность сульфид-полиметаллических месторождений. Новосибирск: Наука, 1975. 264 с.
- 5 Дистанов Э. Г. Сульфидно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 1977. 351 с.
- 6 Бортникова С. Б. Минералого-геохимические особенности золотого оруденения в полиметаллических полях северо-восточного Салаира: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1989. 351 с.
- 7 Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 296 с.
- 8 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. // Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Минздрав РФ. Москва, 2003.
- 9 Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- 10 Ball J., Nordstrom D. User's Manual for WATERQ4F, with Revised Thermodynamic Database. Menlo Park, California: U.S. Geological Survey, 1991.
- 11 Tessier A., Cardigan R., Dubreuil B., Rapin F. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. № 3. P. 1511–1522.
- 12 Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналит. обзор. Сер. Экология. Вып. 62. Новосибирск: изд. ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН, 2001. 58 с.
- 13 Геохимия окружающей среды. / под ред. Ю. Е. Саега и др. М.: Недра, 1990.
- 14 Espana J. S., Pamo E. L., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., Baretino D. // *Appl. Geochem.* 2005. Vol. 20. P. 1320–1356.
- 15 Berger A. C., Bethke C. M., Krumhansl J. L. // *Appl. Geochem.* 2000. Vol. 15. P. 655–666.
- 16 Jung M. C. // *Appl. Geochem.* 2001. Vol. 16. P. 1369–1375.
- 17 Leybourne M. I., Goodfellow W. D., Boyle D. R., Hall G. E. M. // *Appl. Geochem.* 2000. Vol. 5. P. 629–646.
- 18 Yu J.-Y., Heo B. // *Appl. Geochem.* 2001. Vol. 16. P. 1041–1053.
- 19 Balistrieri L. S., Seal II R. R., Piatak N. M., Paul B. // *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22. P. 930–952.
- 20 Gemic U. // *Environ. Contamination and Toxicology*. 2004. Vol. 72. P. 482–489.
- 21 Kurkjian R., Dunlap C., Flegal R. // *Appl. Geochem.* 2004. Vol. 19. P. 1567–1580.
- 22 Корнеева Т. В. Эколого-геохимическая характеристика взаимодействия кислых дренажных потоков с природными водами // Тез. докл. Межвуз. молод. научн. конф. “Школа экологической геологии и рационального недропользования”. С.-Петербург, 2007. С. 153–154.
- 23 Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: Справ. изд. / Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988.
- 24 Al T. A., Martin C. J., Blowes D. W. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64, No. 23. P. 3933–3948.
- 25 Lottermoser B. G. *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. P. 111–112.
- 26 McGregor R. G., Blowes D. W. // *J. Geochem. Explor.* 2003. Vol. 76. P. 195–207.
- 27 Jenne E. A. // *Adv. Chem. Ser.* 1968. Vol. 73. P. 337–387.
- 28 Davis J. A., Leckie J. O. // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. Vol. 67. P. 90–107.
- 29 Plumlee G. S. // *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Society of Economic Geologists, Littleton (Reviews in Economic Geology / G. S. Plumlee, M. S. Logsdon (Eds.). 1999. Vol. 6A. P. 71–116.*
- 30 Гаськова О. Л., Бортникова С. Б., Айриянц А. А. // *Геохимия*. 2004. № 1. С. 70–81.