

Л.В. ЗАХАРИХИНА\*, Ю.С. ЛИТВИНЕНКО\*\*

\*Всероссийский научно-исследовательский институт цветоводства и субтропических культур, 354002, Сочи, ул. Яна Фабрициуса, 2/28, Россия

\*\*ООО «ЭкоГеоЛит», 119330, Москва, ул. Мосфильмовская, 17б, Россия, ecogeolit@mail.ru

### ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ТЕРРИТОРИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТКА)

*На основе материалов десятилетних режимных наблюдений за состоянием природных сред территории освоения медно-никелевого месторождения в условиях Камчатки анализируются особенности эколого-геохимических изменений поверхностных вод, почв, растений и донных отложений, отражающие основные технологические этапы освоения месторождения. Оценка состояния природных сред выполнялась ежегодно по одним и тем же точкам опробования, как в зоне воздействия объектов рудника, так и на удалении от них, для установления сезонных колебаний параметров местного геохимического фона. Почвы оценивались путем отбора их из верхнего, наиболее подверженного загрязнению органогенного горизонта. Мониторинг растительности проводился по сфагновым мхам, для которых при фоновых исследованиях были установлены наиболее высокие коэффициенты биологического поглощения. В пунктах отбора природных вод из водотоков одновременно проводилось опробование наиболее молодых и мелкозернистых (песчано-илистая фракция <1 мм) донных отложений, характеризующих недавние изменения водосборных площадей в зоне влияния предприятия. Показано, что геохимическая трансформация почв, растений, донных отложений при освоении медно-никелевого месторождения носит более сложный характер, чем динамика химических изменений поверхностных вод территории, определяемая этапами развития производства и особенностью строения рудной залежи. Коррективы в эколого-геохимические изменения почв и растений вносят: процессы высвобождения рудных элементов из вторичных наложенных ореолов рассеяния, спровоцированные массовыми взрывами при карьерной добыче, и полибарьерный механизм концентрирования химических элементов, присущий мхам. Специфические свойства химических элементов, проявляющиеся при взаимодействии поверхностных вод с органическим веществом, обуславливают разное время их накопления в болотных почвах и донных отложениях водотоков.*

Ключевые слова: медно-никелевый рудник, вода, почва, растительность, донные отложения.

L.V. ZAKHARIKHINA\*, YU.S. LITVINENKO\*\*

\*Russian Research Institute of Floriculture and Subtropical Crops, 354002, Sochi, ul. Yana Fabritsiusa, 2/28, Russia

\*\*EcoGeoLit Ltd., 119330, Moscow, ul. Mosfil'movskaya, 17b, Russia, ecogeolit@mail.ru

### ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHANGES OF NATURAL ENVIRONMENT COMPONENTS ON THE TERRITORY OF DEVELOPMENT OF THE COPPER-NICKEL DEPOSIT (KAMCHATKA)

*Using on ten-year-long monitoring observations of the status of natural environments across the territory of development of the copper-nickel deposit in the settings of Kamchatka, we examine the characteristics of ecological and geochemical changes in surface waters, soils, plants and bottom sediments, reflecting the main technological stages of deposit development. The assessment of the status of natural environments was made every year for the same sampling locations, both in the influence zone of mine facilities and at a distance from them, to determine seasonal variations in the parameters of the local geochemical background. Soils were assessed by selecting them from the upper, most polluted, organogenic horizon. Vegetation monitoring was carried out on sphagnum mosses for which background studies revealed the highest biological absorption coefficients. At natural water sampling locations, the youngest and fine-grained (sandy-clay fraction less than 1 mm) bottom sediments were collected, characterizing recent changes in the catchment areas in the influence zone of influence of the enterprise. It is shown that the geochemical transformation of soils, plants, and bottom sediments at the time of development of the copper-nickel deposit is more complex in character than the dynamics of chemical changes in the surface waters of the territory which is determined by the development stages of production and by the structural characteristics of the ore body. Adjustments to the ecological and geochemical changes in soils and plants are made by the processes of release of ore elements from secondary superimposed haloes of dispersion triggered by mass explosions in open pit mining, and by the polybarrier mechanism of concentration of chemical elements inherent in*

*mosses. The specific properties of chemical elements that manifest themselves in the interaction of surface waters with organic matter are responsible for the time difference in their accumulation in marshy soils and bottom sediments of streams.*

Keywords: copper-nickel mine, water, soil, vegetation, bottom sediments.

## ВВЕДЕНИЕ

Понимание динамики и взаимозависимости эколого-геохимических изменений отдельных компонентов экосистемы в зоне воздействия добычных работ на разных стадиях их развития важно для осуществления природоохранных мероприятий при освоении рудных месторождений и для разработки методов экологического мониторинга. Выявление этих закономерностей в условиях Камчатки весьма актуально, так как в последние десятилетия в регионе, наряду с продолжающимися поисками и разведкой рудных месторождений, идет их активное промышленное освоение.

Работа выполнена на основе данных комплексного экологического мониторинга<sup>1</sup>, проводившегося авторами в 2002–2012 гг. на территории действующего медно-никелевого рудника Шануч по договору с горнорудной компанией ЗАО НПК «Геотехнология». Цель настоящей работы — изучение динамики и взаимозависимости геохимической трансформации природных вод, почв, растительности, донных отложений на различных этапах десятилетнего существования медно-никелевого рудника.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Медно-никелевое месторождение Шануч расположено в западных отрогах Срединного хребта Центральной Камчатки, в междуречье Ичи и Шануча (рис. 1). В геологическом строении месторождения участвуют кристаллические сланцы и гнейсы камчатской метаморфической серии (PR<sub>2</sub>km), интрузивные образования крутогоровского гнейсоплагиигранитового (K<sub>1</sub>k), дукуцкого габбро-перидотитового (K<sub>2</sub>d) и кольского плагиигранит-гранодиоритового (K<sub>2</sub>k) комплексов, а также современные рыхлые отложения различного генезиса. Руды отличаются высокой концентрацией полезных компонентов, %: Ni — 4,96, Cu — 0,76, Co — 0,16. Главные минералы руд — пирротин, пентландит, халькопирит, пирит, виоларит. Основные текстурные типы руд месторождения имеют однотипный геохимический состав, различаясь по уровню концентрации главных рудных компонентов и элементов-спутников [1–4]. Площадь месторождения около 0,6 км<sup>2</sup>.

С 2004 г. на месторождении действует горнодобывающее предприятие — рудник Шануч. Исследуемый природно-техногенный комплекс (ПТК) добычного участка рудника Шануч включает в себя территорию размещения его объектов и прилегающую зону их воздействия на компоненты природной среды. Разрабатываемые рудные тела месторождения, эксплуатационные карьер и штольни, подъездные пути, рудовозная дорога и другие производственные объекты расположены в нижней части северного склона горного массива Верхняя Тхонжа в интервале высот 280–600 м (см. рис. 1). На большей части обследованной территории склон крутой — 15–35°, иногда 40–45°. К подножию склон выполаживается до 5–10°. В целом ландшафт горного участка рудника природно-техногенный горнопромышленный.

В качестве подчиненного ландшафта к подножию горы в зоне воздействия добычного участка примыкает южная окраина низинного Шанучского болота, которое с севера ограничено руч. Саматкин, левым притоком р. Шануч. Воды ручьев, стекающих с северного склона горного массива, в том числе с территории добычного участка, впадают в это болото и после фильтрации через торфяник попадают в руч. Саматкин и далее в Шануч (см. рис. 1). Один из этих мелких водотоков, руч. Ралли, еще до разработки месторождения размывал выходы на поверхность окисленных руд и поставлял в Шанучское болото повышенное количество рудных элементов<sup>2</sup>. В результате воды болотного массива у подножия склона с рудной залежью, по данным фоновых исследований, имели низкий pH (от 4,5 до 6,0) и высокую минерализацию (от 40 до 185 мг/л при местном фоне 20–23 мг/л). Болото играло роль природного биогеохимического барьера на пути миграции рудничных вод в речную сеть бассейна Шануча. При начале добычных работ руч. Ралли был отведен в соседний водоток на расстоянии 10 м выше эксплуатационного карьера.

В работе использованы результаты изучения исходного геохимического состава рассматриваемых компонентов среды, полученные авторами в 2002–2004 гг. Эти исследования послужили началом не-

<sup>1</sup> Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Отчеты о результатах работ по Программе комплексного экологического мониторинга при промышленной добыче и переработке руды Шанучского кобальт-медно-никелевого месторождения за 2002–2012 гг. — Петропавловск-Камчатский: ЗАО НПК «Геотехнология», 2012. — 1437 с.

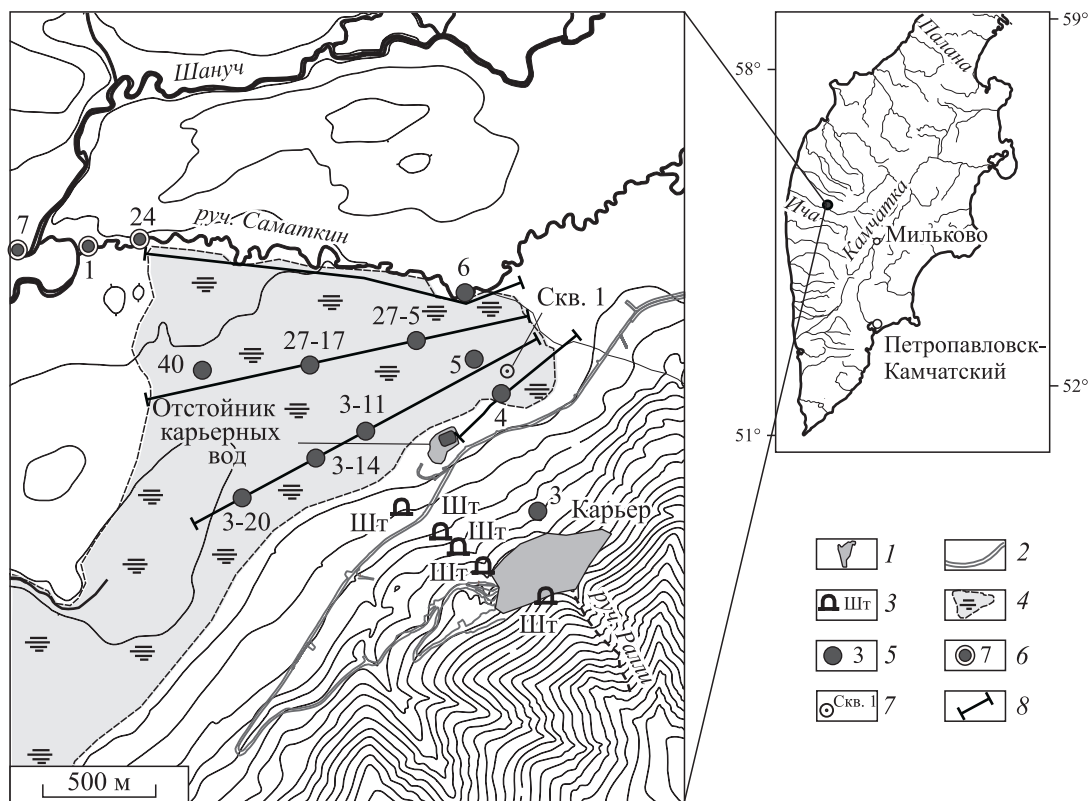


Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

1 — производственные объекты рудника Шануч; 2 — дороги; 3 — штольни; 4 — контур Шанучского болота; 5 — точки отбора проб природных вод; 6 — точки отбора природных вод и донных отложений; 7 — скважина; 8 — геохимические профили с отбором почвенных и растительных проб. Цифрами обозначены номера точек.

прерывных режимных наблюдений на месторождении, выполнявшихся ежегодно в течение последующей его отработки с 2004 по 2012 г. Анализ проб на протяжении всего периода мониторинга осуществлялся без изменения лабораторий и методов исследований. Динамика геохимической трансформации природных вод, почв, растительности ПТК анализировалась на основе материалов режимных наблюдений за состоянием подчиненного ландшафта (Шанучское болото), расположенного ниже добычного участка рудника. Именно в этой зоне воздействия добычных работ были зафиксированы максимально контрастные, отражающие основные технологические этапы освоения месторождения изменения природных компонентов ПТК.

Эколого-геохимическая оценка состояния почв и растений в зоне воздействия добычных работ проводилась по профилям со средним шагом опробования 40 м. Почвенные пробы отбирались из верхнего органогенного горизонта. В работе использованы также результаты опробования и исследования количественными методами анализа глубинных горизонтов почв болота в скважинах глубиной до 2,7 м. Мониторинг растительности проводился по мхам, в которых при фоновых исследованиях территории месторождения были установлены наиболее высокие коэффициенты биологического поглощения ( $A_x$ ) ( $A_x = I_x/p_x$ , где  $I_x$  — содержание элемента в золе растений,  $p_x$  — в горной породе или почве, на которой произрастает данное растение [5]), рудных и сопутствующих им элементов<sup>3</sup>. При режимном мониторинге использовались только мхи рода сфагнумов, отбирались все вегетативные

<sup>2</sup> Кувакин Г.В., Захарихина Л.В. Отчет о полевых экологических и металлогенических исследованиях, проведенных Шанучским отрядом на месторождении Шануч в сентябре 2001 года. — Петропавловск-Камчатский: Изд-во Науч.-исслед. геотехн. центра ДВО РАН, 2001. — 17 с.

<sup>3</sup> Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Отчеты о результатах работ по Программе комплексного экологического мониторинга при промышленной добыче и переработке руды Шанучского кобальт-медно-никелевого месторождения за 2002 г. — Петропавловск-Камчатский: ЗАО НПК «Геотехнология», 2002. — 237 с.

органы растения: стебли, листья (гаметофит), ризоиды. Отобранный мох перед сушкой на воздухе промывался в проточной воде. С целью максимально возможного усреднения образцов почв и растительности для конкретной точки наблюдения отбор проб выполнялся методом конверта.

Изменения химического состава донных отложений оценивались с использованием данных мониторинга двух водотоков — руч. Саматкин и р. Шануч (см. рис. 1), попадающих в зону воздействия рудника, ниже разгрузки в них болотных вод, в точках отбора гидропроб. В пробу отбиралась песчано-илистая фракция (<1 мм) из наиболее свежих наносов. В состав элементов, содержание которых в почвах, растениях и донных отложениях на территории подчиненного ландшафта в зоне воздействия рудника за время наблюдений существенно превосходило их фоновые концентрации, входят Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Al, S, Cr, Mn, Fe, Mo. Детально изучалось поведение в изучаемых средах химических элементов, имеющих наиболее значительные вариации концентраций: Ni, Cu, Co, Zn, Pb. Содержание других элементов за годы мониторинга менялось незначительно.

Для определения концентраций химических элементов в природных водах и подвижных форм элементов в почвенных горизонтах, вскрытых скважинами в юго-восточной части Шанучского болота, использовались количественные методы анализа — масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES). При определении подвижных форм элементов в почвах анализировалась ацетатно-аммонийная вытяжка (рН = 4,8) (ААБ) по методике НСАМ № 500-МС «Определение элементного состава азотнокислых и ацетатно-аммонийных вытяжек из почв методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». Известно, что формы элементов, извлекаемые из почвы ААБ, являются подвижными (доступными для растений) [6–10]. Аналитические исследования выполнялись в Аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Москва) с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Elan-6100 (Perkin Elmer, США); атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой спектрометра Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США).

Микроэлементный состав почв, мхов и донных отложений определялся полуколичественным эмиссионным спектральным анализом (ПКЭСА), широко применяемым при геолого-поисковых работах и экологическом мониторинге почв, грунтов, донных отложений водотоков и растительности. Учитывая научно-прикладную направленность настоящих исследований, было важно установить особенности миграции химических элементов в системе почва — растение — донные отложения и формирования техногенных геохимических аномалий именно методом ПКЭСА. В состав химических элементов, изменения концентраций которых в почвах, растительности и донных отложениях в районе медно-никелевого месторождения Шануч обсуждаются в настоящей статье, входят главные рудные элементы и элементы-спутники: Ni, Cu, Co, Zn, Pb. Они не относятся к легколетучим элементам, для которых чувствительность определений рядовым методом ПКЭСА является неудовлетворительной [11].

Проведенная нами ранее при установлении параметров регионального геохимического фона почв Камчатки сравнительная оценка данных ПКЭСА и количественных ICP-MS + ICP-AES методов анализа показала хорошую сходимость результатов [12–14]. Коэффициенты парной корреляции между логарифмами содержания химических элементов в почвах для одних и тех же проб по данным рассматриваемых методов анализа составляли: для Cr — 0,836, Ni — 0,721, Co — 0,898, Cu — 0,740, Ag — 0,884, Zn — 0,715, Pb — 0,598, Mo — 0,837. При количестве использованных данных  $n = 102$  критическое значение коэффициента корреляции для 5%-го доверительного интервала равно 0,195. Таким образом, все установленные значения тесной положительной связи между концентрациями элементов в почвах, определенных различными методами, являются значимыми.

Некоторое снижение точности определения концентраций указанных элементов методом ПКЭСА в сравнении со значительно более дорогими количественными методами анализа почв, растительности и донных отложений компенсируется возможностью получения большого массива данных и их статистической обработкой. Это не исключает необходимости дальнейших научно-теоретических исследований в данном направлении с привлечением более точных количественных методов анализа, с расширением спектра контролируемых элементов, увеличением видового состава растений и разнообразия ландшафтно-геохимических ситуаций.

Перед анализом пробы почв подвергались озонлению. Содержание химических элементов в биопробах определялось по золе растений, которые сжигались в муфельной печи без доступа кислорода. Полученные при анализе величины содержания элементов пересчитывались для почв на их зольность, для растений — на их живую массу. Анализ выполнялся в аттестованной химической лаборатории ОАО «Камчатгеология» на дифракционном спектрографе ДФС-8 методом просыпки на трехфазной

дуге. Расшифровка спектрограмм велась по эталонам «Гранит-83». Контроль исследований осуществлялся путем включения в партии проб зашифрованных дубликатов. Разница между результатами анализа основных и контрольных проб не превышала допустимой относительной погрешности независимого контрольного анализа.

Местный геохимический фон для природных сред контролируемой территории определялся ежегодно по одним и тем же точкам опробования, находящимся на значительном удалении от геохимических аномалий, природных и техногенных источников загрязнения. В прикладной геохимии неоднократно доказано, что распределение микроэлементов в природных средах наиболее близко аппроксимируется логнормальным законом [15–18]. Исходя из этого, в качестве местного фона микроэлементов в природных водах, почвах, растительности и донных отложениях приняты их средние геометрические значения концентраций по точкам наблюдений на фоновых участках и средние аномальные значения — среднегеометрические концентрации на аномальных участках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В истории освоения месторождения Шануч можно выделить три основных этапа: первый — активное строительство объектов инфраструктуры рудника и подъездных дорог (2004–2006 гг.); второй — опытно-промышленная добыча руды карьерным способом с применением буровзрывных работ, в том числе массовых взрывов (2007–2009 гг.); третий — добыча руды подземным способом из штолен с применением буровзрывных работ (2010–2012 гг.).

**Изменение состава природных вод.** В цепи миграции химических элементов в поверхностных водах ПТК добычного участка рудника Шануч выделяются три основных звена, различающихся условиями миграции: поверхностный сток техногенно загрязненных вод с горного участка до места поступления их в болото, внутриболотные потоки вод к местам разгрузки в гидрологическую сеть Шануча и речной сток ниже разгрузки болотных вод в руч. Саматкин и далее в Шануч (см. рис. 1). По пути водной миграции элементы подвергаются действию геохимических барьеров: гравитационного, окислительно-восстановительного и сорбционного при поступлении вод в болото; кислотно-щелочного и окислительного при разгрузке кислых болотных вод в речные воды с более высокими значениями рН и повышенным содержанием кислорода. Последнее выражается в интенсивном ржавом налете на отложениях руч. Саматкин ниже разгрузки болотных вод.

Аналитические исследования показали, что миграция элементов в поверхностном стоке техногенно загрязненных вод с крутого склона, на котором расположен добычный участок рудника, имеет смешанный физико-химический и механический характер. Воды на разных этапах освоения месторождения загрязнены взвешенным веществом и растворенными формами элементов. На этапе строительства в состав мелкозема входили измельченные пустые породы, на этапе карьерной отработки месторождения — вскрышные и вмещающие породы с низкими содержаниями рудных и сопутствующих элементов. В значительно большей степени обогащен этими элементами мелкозем, поступающий в природные поверхностные воды со стоками из эксплуатационных штолен на этапе подземной отработки месторождения.

В болоте после выпадения мелкозема на гравитационном барьере на конусах выноса и в отстойнике миграция преимущественно физико-химическая. На окраине болота слабо выражен окислительно-восстановительный барьер, визуальные проявления которого в виде радужных пленок соединений Mn и Fe наблюдались только на этапе фоновых исследований и при строительстве рудника. Далее на площади всего болота в торфянике и подстилающих их озерных илистых отложениях растворенные в водах химические элементы подвергаются действию сорбционного барьера. В речной сети миграция химических элементов, поступающих в миграционную цепь с добычного участка и проходящих через болотный массив, физико-химическая в растворенной форме. Увеличения количества взвешенных веществ в водах контролируемых водотоков ниже разгрузки болотных вод не отмечалось.

Динамика химических изменений поверхностных вод на территории подчиненного ландшафта, расположенного ниже добычного участка рудника (Шанучское болото), по содержанию в них рудных элементов за наблюдаемый период была различной (табл. 1). Подобное поведение характерно для Ni и Co. Снижение содержания этих элементов при строительстве объектов предприятия в 2005 г. было обусловлено прекращением поступления в болото естественных рудничных вод в результате отведения руч. Ралли в соседний водоток выше рудной залежи. Начиная с этапа отработки карьера и далее при добыче руды подземным способом, сопровождавшимся дополнительным поступлением рудничных подземных вод из шахт, концентрация Ni и Co в водах закономерно повышалась.

Таблица 1

**Динамика гидрохимических преобразований поверхностных вод территории Шанучского болота в 2002–2012 гг.**

Год	Содержание, мкг/л				
	Ni	Cu	Co	Pb	Zn
2002	480,03	23,15	3,48	0,30	4,19
2004	629,92	98,59	6,17	0,31	7,49
2005	171,91	42,57	5,80	0,42	6,60
2007	492,13	34,95	9,46	0,34	5,45
2008	478,57	62,31	11,09	0,32	13,12
2009	675,55	13,07	15,17	0,22	12,24
2010	839,26	20,45	16,19	0,30	7,82
2011	1038,27	0,60	15,87	0,11	5,55
2012	1172,29	5,47	20,41	0,11	11,18

Максимум содержания в водах Cu наблюдался на первом этапе освоения месторождения в период активного строительства рудника в 2004 г. Позже, при дальнейшем строительстве и на начальной стадии открытой отработки месторождения, концентрация Cu в водах снизилась. Начиная с 2008 г. при активной добыче руды открытым способом вновь отмечался некоторый рост содержания элемента в водах. В отличие от Ni и Co, на последующих этапах освоения месторождения концентрация меди в водах постепенно снижалась, достигнув уровня существенно ниже фоновых значений. Небольшой рост содержания Cu фиксировался лишь при проходке штолен и на начальном этапе добычи руды подземным способом в 2010 г. Такая динамика содержания меди в водах на исследуемой территории может быть связана с вертикальной зональностью руд месторождения, выражающейся в

обогащении этим элементом приповерхностной части рудных тел в сравнении с более глубокими горизонтами. Этим же объясняется и снижение содержания меди в водах до уровня ниже фонового показателя после отработки карьера. Природные воды в районе карьера изначально имели повышенное содержание Cu за счет дренажа выходов на поверхность окисленных руд месторождения, обогащенных этим рудным элементом.

Аналогично меди от первого к третьему этапу освоения месторождения в болотных водах подчиненного ландшафта наблюдался общий тренд к снижению концентраций Pb до уровня фоновых значений. Отличие заключалось в несовпадении отдельных пиков концентраций, которые у свинца были связаны со строительством объектов предприятия. Содержание элемента в водах увеличилось в 2005 г. при начале строительства и в 2010 г. при завершении добычных работ в карьере и переходе предприятия на подземный способ добычи руды, проходке штолен и строительстве дополнительных объектов рудника. Рост концентрации в водах Zn отмечался дважды — на этапах активной добычи руды открытым (2008 г.) и подземным (2012 г.) способами.

**Геохимическая трансформация мхов и торфяных почв.** Основное отличие изменений торфяных почв и мхов болотной экосистемы от преобразований болотных вод данного ландшафта заключается в отсутствии общего последовательного роста содержания Ni, Co и Zn и падении концентрации Cu и Pb во мхах и почвах Шанучского болота. Изменение состава торфов и мхов в 2002–2012 гг. сопровождалось резким возрастанием концентрации рудных элементов в разные годы с последующим падением (табл. 2, 3).

Строительные работы существенно не повлияли на динамику валовых концентраций рудных и сопутствующих элементов в торфяных почвах Шанучского болота (см. табл. 2). На начальном этапе карьерной добычи, после отведения вод руч. Ралли в соседний водоток, был исключен их контакт с

Таблица 2

**Динамика валовых концентраций основных рудных и сопутствующих элементов месторождения Шануч в торфяных почвах Шанучского болота в 2002–2012 гг.**

Год	Содержание, мг/кг				
	Ni	Cu	Co	Pb	Zn
2002	210	200	4,0	2,0	20,0
2004	232	212	5,0	2,0	21,0
2005	221	203	19,0	3,0	28,0
2007	660	326	15,0	13,0	68,0
2008	270	161	18,0	4,0	50,0
2009	296	299	28,0	4,0	55,0
2010	316	212	7,0	3,0	27,0
2011	213	169	6,0	3,0	24,0
2012	131	116	10,0	3,0	15,0

Таблица 3

**Изменение содержания химических элементов в живой массе мхов Шанучского болота в 2002–2012 гг.**

Год	Содержание, мг/кг				
	Ni	Cu	Co	Pb	Zn
2002	10	7	0,8	1,22	15
2004	21	16	1,2	1,39	30
2005	8	5	0,4	1,15	5
2007	44	20	1,2	17,05	48
2008	21	7	0,8	2,77	13
2009	22	9	1,4	3,58	20
2010	36	8	1,3	2,14	13
2011	2	7	1,2	3,44	14
2012	12	4	2,4	6,89	9

**Фоновые концентрации основных рудных и сопутствующих элементов Шанучского месторождения в торфяных почвах исследуемой территории**

Элемент	Геохимический показатель	Содержание, мг/кг							
		Годы							
		2004	2005	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Ni	Среднее значение	19,3 ± 7,9	14,0 ± 5,3	8,4 ± 3,1	5,1 ± 2,2	2,9 ± 0,98	16,7 ± 5,7	7,1 ± 2,9	8,8 ± 3,1
	Диапазон концентраций	10,3–25,3	9,4–18,7	4,6–11,3	2,9–6,8	1,7–3,3	10,1–21,2	3,7–9,4	4,6–10,7
Cu	Среднее значение	16,0 ± 5,1	16,0 ± 4,9	11,8 ± 3,9	4,1 ± 1,2	18,6 ± 6,1	4,7 ± 1,7	9,1 ± 3,0	10,0 ± 3,3
	Диапазон концентраций	7,3–10,5	6,9–9,7	4,9–8,8	2,6–5,5	7,2–11,4	2,5–5,3	6,0–11,1	5,7–12,3
Co	Среднее значение	1,7 ± 0,48	1,22 ± 0,31	1,18 ± 0,29	0,92 ± 0,21	1,3 ± 0,33	1,88 ± 0,53	1,32 ± 0,34	1,33 ± 0,44
	Диапазон концентраций	1,15–2,23	0,81–1,63	0,79–1,57	0,61–1,23	0,77–1,63	1,15–2,41	0,78–1,66	0,81–1,67
Pb	Среднее значение	1,74 ± 0,48	1,4 ± 0,37	1,8 ± 0,60	3,28 ± 0,90	2,79 ± 0,83	1,88 ± 0,53	1,66 ± 0,45	1,99 ± 0,56
	Диапазон концентраций	0,96–2,02	0,88–1,77	1,10–2,30	2,09–4,17	1,76–3,62	1,15–2,41	1,01–2,11	1,23–2,55
Zn	Среднее значение	6,5 ± 2,0	4,9 ± 1,5	8,4 ± 2,8	18,79 ± 5,3	17,88 ± 4,9	12,94 ± 3,3	20,12 ± 5,7	11,28 ± 2,9
	Диапазон концентраций	4,3–7,7	3,1–5,5	4,6–10,2	11,5–23,4	10,2–21,8	7,6–15,2	11,4–24,8	6,5–13,0

Примечание. Количество проб в фоновой выборке  $n = 25$ . Аналитики Н.И. Гончарова, Е.С. Тонких.

выходами окисленных руд месторождения. В это же время сток карьерных вод (атмосферные осадки) и вод руч. Ралли ниже карьера был перехвачен полотном рудовозной дороги и по нагорному кювету отведен в отстойник на юго-запад от конуса выноса ручья. Поступление вод, насыщенных рудными элементами, в юго-восточную часть болота прекратилось. Несмотря на проведенные гидротехнические мероприятия, на начальном этапе активной добычи руды из карьера (2007 г.) средние концентрации рудных элементов в торфах болота в точках повторного опробования резко выросли (см. табл. 2). Наибольший рост отмечен для Ni, Pb и Zn. Отсутствие в этот период скачка фоновых концентраций рудных и сопутствующих элементов (табл. 4) исключает возможность систематической ошибки анализа, которая могла привести к таким масштабным изменениям.

Рост содержания рудных и сопутствующих элементов в торфяных почвах подчиненного ландшафта мог быть вызван изменением следующих параметров концентрации химических элементов в водах, поступающих с добычного участка; окислительно-восстановительных условий на болоте; физико-химических свойств торфяных почв (содержание в них гумуса, кислотности, емкости катионного обмена). Однако анализ состава природных вод добычного участка и его окрестностей не показал существенного роста содержания в водах химических элементов в это время или ранее 2007 г. (см. выше). Важно отметить, что резкое увеличение концентраций рудных элементов в поверхностных горизонтах торфяника в обсуждаемый период наблюдалось на всей площади болота, а не только в зонах поступления поверхностных вод с горного участка. Мониторинг состояния болота также не отражал каких-то кардинальных трансформаций, произошедших в нем. Окислительно-восстановительные условия на болоте оставались типичными для данного ландшафта, физико-химические свойства торфяных почв также существенно не менялись.

В целом торфяные почвы Шанучского болота по своим физико-химическим свойствам и степени разложения торфа соответствуют типичным верховым торфяным почвам: они имеют невысокую степень разложения торфа (соответственно, не самую высокую поглонительную способность) и в сравнении с низинными торфяниками характеризуются более низким рН. Выделяются они лишь наличием в почвенном профиле горизонтов торфа, включающих существенную примесь илистого вещества. Генезис этого материала связан с привнесом его поверхностными водами с участка горного

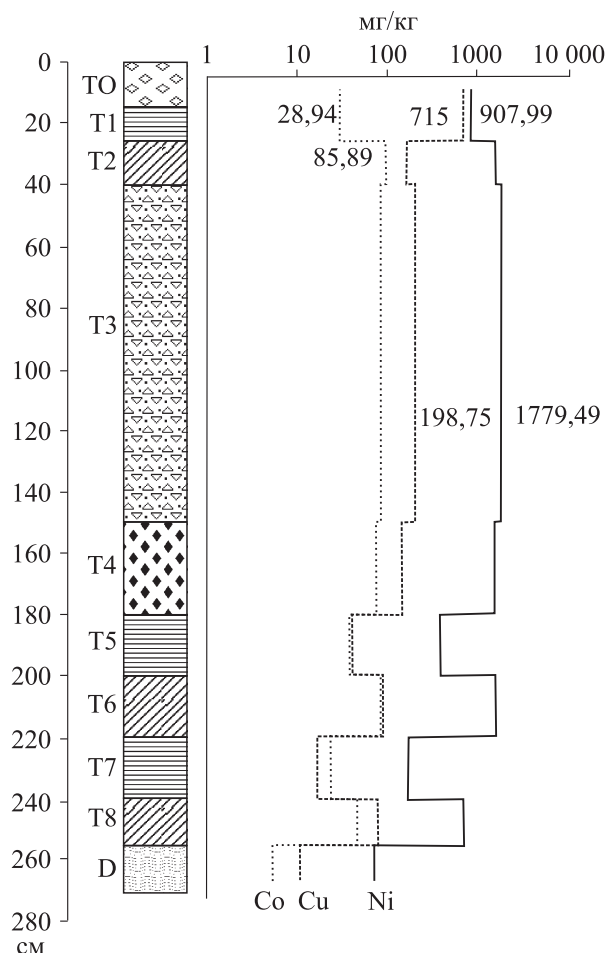


Рис. 2. Распределение подвижных форм рудных элементов в глубинных горизонтах торфяных почв, вскрытых скважиной № 1 в юго-восточной части Шанучского болота.

склона, где расположена рудная залежь. Об этом свидетельствуют очень высокие концентрации подвижных форм рудных элементов в этих горизонтах (рис. 2). Для характеристики глубинных горизонтов торфяных почв в 2005 г. были пробурены две скважины (ручная проходка) в 80 м на северо-восток от места впадения руч. Ралли в болото (см. рис. 1) глубиной 266 и 200 см.

Описание почвенного разреза, вскрытого скважиной № 1, приведено с использованием традиционных почвенных индексов, обозначающих генетические горизонты: OT — слабо разложившегося торфа, T1-8 — торфяные, D — почвоподстилающий.

OT, 0–14 см. Красновато-бурый мохово-травянистый торф со степенью разложения до 15 %, различимы стебли осоки, обилие живых корней, отслаивается.

T1, 14–26 см. Торфяной, очень темно-бурый, степень разложения средняя (до 25 %), уплотненный («спрессованный»), влажный.

T2, 26–40 см. Бурый, степень разложения средняя (до 25 %), влажный, со значительной примесью (до 50 %) черного илистого минерального вещества.

T3, 40–150 см. Аналогичен вышележащему, с меньшей примесью минеральной составляющей (до 30 %).

T4, 150–180 см. Темнее и влажнее предыдущих торфяных горизонтов, степень разложения до 35 %, хорошо мажется, заметна примесь тонкоилистой минеральной фракции (до 50 %).

T5, 180–200 см. Бурый, сухой («спрессованный»), мажется, степень разложения средняя (до 25 %).

T6, 200–220 см. Аналогичен T2.

T7, 220–240 см. Аналогичен T5.

T8, 240–255 см. Аналогичен T2.

D, 255–266 см. Желтый средний песок, озерные отложения.

Почва Шанучского болота представлена серией горизонтов торфа, степень разложения которого увеличивается с глубиной. С поверхности развит водонасыщенный живой очес, состоящий преимущественно из сфагновых мхов. Глубинные горизонты, как правило, имеют степень разложения 20–35 % и содержат значительную примесь илистого материала (до 50 %). Реже встречаются торфяные горизонты без минеральной примеси.

В наибольшей степени подвижными формами Ni (до 1779,5 мг/кг — 445 ПДК) и Co (до 85,9 мг/кг — 17 ПДК) насыщены торфяники, имеющие значительную примесь илистого вещества со средней степенью разложения торфа (см. рис. 2). В среднем подвижные формы основных рудных элементов составляют существенную часть от их валового количества — до 10–25 %, в то время как содержание подвижных форм элементов в почвах, как правило, ограничено первыми процентами от их валового количества. Такие высокие концентрации подвижных форм рудных элементов в торфах болота свидетельствуют о том, что, наряду с химическими связями ионно-обменного механизма, в их состав в больших количествах входят элементы, связанные с сорбентом (илистый материал торфяных почв) физической сорбцией. Известно, что при физической сорбции между сорбентом и сорбатом происходит только межмолекулярное взаимодействие, т. е. сцепление это достаточно непрочное, позволяющее самопроизвольно происходить обратному процессу отдачи поглощенного вещества (десорбции), когда устанавливается равенство скоростей обоих процессов:  $V_{\text{адсорбции}} = V_{\text{десорбции}}$  на границе раздела фаз.



Именно высвобождением и переходом в болотные воды этих слабосвязанных форм химических элементов, сорбированных на поверхности илестых частиц, мы объясняем резкое повышение концентраций рудных элементов в торфяных почвах и мхах в 2007 г., в период активных взрывных работ при разработке карьера. Объемы израсходованных взрывчатых материалов на предприятии в 2007–2008 гг. (36–54,6 т) на порядок превысили количество взрывчатки, использовавшееся ранее (в 2005 г. — 2,7 т).

Массовые взрывы сопровождались сильным сейсмическим воздействием на болото. При полевых исследованиях отмечались ощутимые толчки в его северной части, на правом берегу руч. Саматкин, в 1,5 км от карьера. В результате сейсмического удара в глубинных горизонтах обводненных торфяных почв, обогащенных илестым материалом с очень высокими концентрациями слабосвязанных форм рудных элементов (см. рис. 2), происходили десорбционные процессы. Подвижные формы элементов из сорбированного состояния на поверхности илестых частиц переходили в кислые болотные воды. Далее из болотных вод рудные элементы усваивались сфагнумом и испытывали вторичную сорбцию торфом приповерхностного горизонта почв. Таким образом, резкое повышение концентраций рудных элементов в торфяных почвах и мхах (см. табл. 2, 3), несмотря на незначительные изменения их количеств в поступающих в болото водах в 2007 г., связано с проведением на втором этапе освоения месторождения массовых взрывов в карьере. Благодаря повышенной водности ручьев и обводненности болота летом 2007 г.<sup>4</sup>, происходил активный вынос болотных вод, насыщенных рудными элементами. По пути их стока шло дополнительное обогащение верхних горизонтов торфяников.

Дальнейшее опробование болота показало, что, несмотря на продолжение взрывных работ, уже на следующий год после описанных выше событий 2007 г. в торфяных почвах резко снизилось содержание Ni и заметно — Cu, Zn и Pb (см. табл. 2). Это было связано с тем, что наиболее слабосвязанные формы химических элементов, максимально накопившиеся в почвах в 2007 г., вновь подверглись десорбции и перешли в поверхностные воды. Переход предприятия в 2010 г. на технологию добычи руд из штолен сопровождался увеличением в торфяных почвах усредненного валового содержания Ni и незначительным падением концентраций остальных изучаемых элементов (см. табл. 2). Далее, на протяжении этого этапа, с 2010 по 2012 г., в почвах наблюдалось устойчивое снижение содержания всех рассматриваемых элементов, за исключением Co, показавшего рост содержания в 2012 г. (см. табл. 2). Концентрации в торфах Ni, Cu и Zn в 2012 г. упали до значений ниже исходных по состоянию на 2004 г.

Все эти изменения в почвах происходили на фоне введения в эксплуатацию штолен, которые стали новыми источниками сточных вод, загрязненных рудными элементами. В результате концентрации этих элементов увеличились в суммарном стоке вод через отстойник в болото. В таких условиях основная причина резкого снижения содержания рудных элементов в торфяных почвах на этапе подземной добычи связана с прекращением проведения массовых взрывов в карьере и, следовательно, с отсутствием сейсмического воздействия на болото. Контрастные пики в динамике химических изменений мхов (см. табл. 3) на фоне последовательного роста содержания одних элементов и падения других в болотных водах обусловлены полибарьерным механизмом у мха. Этот механизм установлен нами ранее путем определения зависимости между концентрациями элемента в живой массе мхов и в почве Шанучского болота с использованием общего массива данных за все годы с разбивкой на детальные интервалы [19].

Суть полибарьерности заключается в наличии у мхов нескольких хорошо выраженных барьеров накопления химических элементов разного уровня. Последовательное достижение каждого из этих барьеров в результате роста концентраций химических элементов в питательной среде (болотные воды) приводит к прекращению пропорционального роста и падению концентраций их во мхах. При дальнейшем росте содержания химических элементов в питательной среде и достижении критических значений барьеры «прорываются» и наблюдается новый, как правило, резкий рост концентраций элементов во мхах до барьера следующего уровня. Так, при резком повышении в болотных водах содержания рассматриваемых элементов в 2008 г. у сфагнума, составляющего основу поверхностных торфяных горизонтов, включился полибарьерный механизм и снизились концентрации химических элементов.

Подобная геохимическая трансформация мхов и почв за обсуждаемый период объясняется генетическим родством этих компонентов болотной экосистемы. Основным торфообразующим растением болотных верховых торфяных почв являются сфагновые мхи, питательной средой которых служат

<sup>4</sup> Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Отчет о результатах работ по Программе комплексного экологического мониторинга при промышленной добыче и переработке руды Шанучского кобальт-медно-никелевого месторождения за 2007–2008 гг. — Петропавловск-Камчатский: ЗАО НПК «Геотехнология», 2008. — 163 с.

Таблица 5

**Вариации содержания химических элементов в донных отложениях водотоков ниже поступления в них разгрузочных вод Шанучского болота в 2002–2012 гг.**

Год	Содержание, мг/кг				
	Ni	Cu	Co	Pb	Zn
2002	65	43	13	10	80
2004	70	70	15	10	100
2005	118	46	15	10	87
2007	67	112	11	10	79
2008	56	25	18	9	150
2009	45	35	24	10	245
2010	232	66	16	16	201
2011	290	29	15	10	48
2012	46	53	10	7	45

как сами почвы, так и болотные воды. В обеих органических составляющих (почвах и мхах) содержание элементов снижалось в 2005 г. (за счет отвода руч. Ралли) и выделялись два пика повышенных концентраций химических элементов — в 2007 и в 2009–2010 гг.

#### **Химические преобразования донных отложений.**

Донные отложения водотоков обладают депонирующим свойством и являются индикатором качества транспортируемых их вод. Кроме того, характер преобразования их химического состава отражает геохимические изменения почв обширных водосборных территорий, что крайне важно для мониторинговых наблюдений. Ручей Саматкин и р. Шануч северо-западнее Шанучского болота принимают последовательно разгрузку его вод. Изменения химического состава донных от-

ложений этих водотоков, формирующихся ниже подчиненного ландшафта, прилегающего к добычному участку, отражают преобразования почв данной водосборной площади.

Анализ динамики химической трансформации донных отложений названных водотоков и оценка взаимосвязи этих преобразований с геохимическими особенностями экосистемы Шанучского болота показали следующие закономерности. В 2007 г. наблюдался рост количества рудных элементов в почвах и мхах болотного массива, обусловленный сильным техногенным сейсмическим воздействием, однако пиковые концентрации для разных элементов в донных отложениях водотоков ниже разгрузки болотных вод отмечались лишь спустя два-три года (табл. 5). Рост содержания Ni достиг своего максимума в 2011 г., на четвертый год после сейсмического воздействия. Повышение концентраций Co и Zn фиксировалось уже в 2008 г., максимальный рост — в 2009 г.; Pb — на третий год после работ, связанных с массовыми взрывами при добыче карьерным способом. Иная динамика характерна для Cu. Рост содержания элемента в донных отложениях выявлен в 2007 г. параллельно с максимумами его концентрации в почвах и мхах болота, а увеличение содержания в почвах и мхах в 2009 г. также отразилось на составе донных отложений в 2009–2010 гг.

Повышенные концентрации рудных элементов в донных отложениях водотоков являются вторичными техногенными геохимическими ореолами рассеяния, формируемыми механическим (рассеянные в твердой фазе) и солевым (рассеянные в форме растворимых соединений) путями. Различия в динамике накопления разных химических элементов в донных отложениях обусловлено специфическими свойствами элемента, проявляющимися при взаимодействии его с органическим веществом. Так, быстрое накопление меди в донных отложениях объясняется исключительной биофильностью элемента, которая составляет 0,04 ед. и существенно выше, чем у многих других микроэлементов [20].

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Содержание Ni и Co в поверхностных водах болота, примыкающего к добычному участку медно-никелевого месторождения, повышалось по мере развития производства — при эксплуатации карьера и при переходе на подземную технологию добычи руды, сопровождавшуюся дополнительным поступлением рудничных подземных вод из шахт.

Резкий рост содержания рудных элементов в примыкающих к добычному участку торфяных почвах и растительности на этапе открытой обработки месторождения связан с воздействием на болото массовых взрывов в карьере. Сейсмический удар вызывает десорбцию подвижных форм рудных элементов из ила глубинных горизонтов почв в болотные воды и обогащение этими элементами поверхностного торфа. Менее интенсивные вариации содержания элементов в торфах и растительности связаны с полибарьерным механизмом концентрирования химических элементов в сфагномах.

При освоении рудных месторождений, в зоне воздействия которых расположены подчиненные субаквальные (болотные) ландшафты, программы комплексного экологического мониторинга должны учитывать возможные ситуации резкого роста содержания рудных элементов в почвах и растениях таких экосистем, что обусловлено сейсмическим воздействием, вызванным массовыми взрывами при карьерной добыче руд. Период сохранения высоких концентраций рудных элементов в почвах и

растениях болот сопоставим с продолжительностью техногенного воздействия. При длительном проведении массовых взрывов во избежание загрязнения речной сети, принимающей воды субаквальных ландшафтов, в проектных решениях освоения месторождений необходимо предусматривать природоохранные мероприятия по минимизации воздействия взрывных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селянгин О.Б. Петрология никеленосных базитов Шанучского рудного поля // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2003. — № 2. — С. 33–35.
2. Селянгин О.Б. Кортландит-амфиболовый пироксенит — горнблендитовая серия расслоенного никеленосного интрузива Восточно-Геофизический, Шанучское рудное поле, Камчатка // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2006. — № 2. — С. 8–30.
3. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д. Камчатская никеленосная провинция // ДАН. — 2008. — Т. 418, № 6. — С. 802–805.
4. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е. Шанучское медно-никелевое месторождение: геолого-геофизическая модель, состав и геохимия руд // Руды и металлы. — 2009. — № 5. — С. 75–81.
5. Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. — М.: Недра, 1985. — 294 с.
6. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. — М., 2016. — 42 с.
7. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. — Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. — 208 с.
8. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. — М.: Эдиториал УРСС, 2009. — 167 с.
9. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures // Trends in Analytical Chemistry. — 2002. — Vol. 21, Issue 6–7. — P. 451–467.
10. Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // Analytical Chemistry. — 1979. — Vol. 51. — P. 844–851.
11. Хохлов В.В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. — Л.: Недра, 1986. — 200 с.
12. Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Почвенные провинции Камчатки и их геохимическая характеристика // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2008. — № 11. — С. 98–112.
13. Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С. Геохимические особенности вулканических почв Камчатки // Почвоведение. — 2010. — № 4. — С. 412–421.
14. Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С. Генетические и геохимические особенности почв Камчатки. — М.: Наука, 2011. — 245 с.
15. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1990. — 335 с.
16. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А., Воробьев С.А., Гершман Д.М., Григорян С.В., Киятовский Е.М., Матвеев А.А., Миляев С.А., Николаев В.А., Перельман А.И., Шваров Б.В., Юфа Б.Я., Ярошевский А.А. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. — М.: Недра, 1990. — 335 с.
17. Ярошевский А.А. Применение математики в геохимии: некоторые типы задач и методы решения // Соросовский образоват. журн. — 1996. — № 7. — С. 39–47.
18. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии. — Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2004. — 194 с.
19. Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Полибарьерность мхов при формировании техногенных биогеохимических аномалий // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2012. — № 2, вып. 20. — С. 38–47.
20. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. — М.: Высш. шк., 1975. — С. 39–41.

*Поступила в редакцию 23.05.2017*

*После доработки 04.09.2017*

*Принята к публикации 02.04.2019*